BHS II J 58-2,1

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke
Aktiengesellschaft
Bibliothek:
…uppe: II J
B Nr. 58

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

BIBLIOTHEK
DER K.B.GENERAL-
BERGW.U.SALINEN
ADMINISTR.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

VIERTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

IN DREI ABTHEILUNGEN.

ANORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. FR. JUL. OTTO,

Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 3.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. FR. JUL. OTTO,
Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig.

VIERTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

IN DREI ABTHEILUNGEN.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

ERSTE ABTHEILUNG.

BIBLIOTHEK
DER K.B.GENERAL
BERGW.U.SALINEN
ADMINISTR.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 6 3.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer und französischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung. Historisches, Allgemeines, Physikalisches . 1

Geschichtliches 3. Begriff 5. Die Elemente 9. Das chemische Vereinigungsstreben 13. Verbindungsgesetz 13. Säuren, Basen, indifferente Verbindungen; Salze 15. Ursachen der chemischen Zersetzung 26. Quantitatives 38. Gesetz der Multipeln 41. Mischungsgewichte 45. Tabelle der Mischungsgewichte der einfachen Stoffe 47. Die chemische Nomenclatur 58. Bezeichnung der Elemente und Verbindungen 60. Atomistische Theorie 70. Beziehungen zwischen Atomgewicht und Volum 73; und Wärmecapacität 80. Isomorphie 82. Isomerie, Metamerie, Polymerie 83. Allotropie 84. Molecüle 85. Typen 86. Maass und Gewicht 94. Thermometer 96. Barometer 97. Aggregatzustand 98. Wägen und Messen 99. Specifisches Gewicht 105. Lösung, Auflösung 112. Vergleichende Tabelle zwischen Aräometer nach Baumé, Saccharometer und specifischem Gewicht 115. Krystallisation 117. Fällung, Destillation, Sublimation 118.

Specielle Chemie der nicht metallischen Elemente . . . 123

Sauerstoff . 123

Darstellung 124. Gasbehälter 131. Eigenschaften 133. Eintheilung und Benennung der Sauerstoff-Verbindungen 138. Andere Darstellungsmethoden 150. Verbrennungsprocess 156. Athmungsprocess; Verwesungsprocess 165. Reduction und Desoxydation 166. Activer Sauerstoff, Ozon, Antozon 166.

Wasserstoff . 188

Darstellung 189. Eigenschaften 200. Knallgas 209. Drummond's Licht 212. Knallgasgebläse 213. Reduction von Metalloxyden 217. Verbindungen des Wasserstoffs 218. Wasser 222. Döbereiner's Zündmaschine 226. Destillation des Wassers 229. Ausdehnung des Wassers 231. Siedepunkt 234. Tension des Dampfes 237. Latente Wärme; Hydratwasser 241. Krystallwasser 242. Wasser als Lösungsmittel 243. Ermittelung der Zusammensetzung des Wassers 249. — Erkennung und Bestimmung der Körper 256. Reagentien 257. Quantitative Analyse 260. Das in der Natur vorkommende Wasser 271. Regenwasser; Brunnenwasser 272. Quellwasser 273. Flusswasser; Mineralwasser 275. Untersuchung des Wassers 277. Quantitative Bestimmung des Wassers 289. Wasserstoffsuperoxyd 291.

Seite

Stickstoff . 309

Darstellung 310. Eigenschaften 317. Atomgewicht 318. Die Atmosphäre 321. Die Bestandtheile der Luft und ihre quantitative Bestimmung 327. Einfluss der Luft auf die Oekonomie der Natur 363. Verbindungen des Stickstoffs 366. Salpetersäure 367. Anhydrid 377. Hydrat 378. Rauchende Salpetersäure 386. Erkennung und Bestimmung 412. Stickstoffoxydul 422. Stickstoffoxyd 430. Untersalpetersäure 435. Salpetrige Säure 441. Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff 446. Ammoniak 448. Ammoniakflüssigkeit 452. Ammonium-Theorie 464. Vorkommen und Entstehung von Ammoniak- und Ammoniumverbindungen 472. Erkennung 474. Substituirtes Ammoniak und Ammonium 476.

Schwefel . 484

Gewinnung 485. Eigenschaften 491. Allotropische Modificationen des Schwefels 494. Chemischer Charakter des Schwefels 500. Dampfdichte 503. Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff 506. Schweflige Säure 507. Schwefelsäure 520. Rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl 521. Englische Schwefelsäure 525. Gereinigte, rectificirte Schwefelsäure 558. Wasserfreie Schwefelsäure 562. Schwefelsäure-Hydrate 565. Schwefelsäure-Salze 570. Erkennung und Bestimmung 572. Verbindung der Schwefelsäure mit salpetriger und Untersalpetersäure 575. Krystalle der Bleikammern 577. Nitroschwefelsäure 580. Fremy's Schwefelstickstoffsäuren 581. Unterschwefelsäure 582. Unterschweflige Säure 586. Trithionsäure 590. Bestimmung der Zusammensetzung der Polythionsäuren 594. Tetrathionsäure 595. Pentathionsäure 599. Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff: Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) 603. Schwefelwasserstoffwasser 606. Schwefelmetalle 608. Schwefelwasserstoff als allgemeines Reagens bei Analysen 611. Hahnemann's Weinprobe; Sulfhydrate 616. Erkennung und Bestimmung 617. Wasserstoffsupersulfid 621. Stickstoffsulfid 623. Anhang zum Schwefel: *Sulfur praecipitatum*, Schwefelmilch 624.

Selen . 629

Verhalten 630. Gewinnung 632. Eigenschaften 635. Erkennung und Bestimmung 641. Verbindungen des Selens 641. Selenoxyd 642. Selenige Säure 642. Selensäure 643. Selenthionsäuren: Selenunterschwefligsaures Kali, selentrithionsaures Kali 647. Selenwasserstoff 648. Selenstickstoff 649. Verbindungen mit Schwefel 650.

Chlor . 651

Die Gruppe der Halogene (Halyle, Salzbilder) 652. Darstellung des Chlors 656. Chlorwasser 658. Chlorhydrat; Condensation des Chlorgases 660. Eigenschaften des Chlors 661. Aequivalent 668. Erkennung und Bestimmung 669. Verbindungen des Chlors 673. Chlorwasserstoffsäure 674. Chlorwasserstoffsäuregas 674. Condensation desselben 676. Flüssige Chlorwasserstoffsäure, flüssige Salzsäure 677. Darstellung der reinen 680. Rohe Salzsäure 687. Darstellung der reinen Salzsäure aus roher 689. Wasserstoffsuperchlorid 691. Constitution der Salze 691. Königswasser und Chlorsalpetersäuren 692. Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 695. Unterchlorige Säure 696. Wirkung auf organische Körper 700. Bleichvermögen 702.

Seite

Salze 703. Anwendung derselben beim Bleichen 704. Analyse der Säure 705. Erkennung und Bestimmung 706. Chlorsäure 706. Ueberchlorsäure 711. Chlorige Säure 716. Unterchlorsäure 722. Chlorüberchlorsäure 727. Chlorstickstoff 729. Verbindungen mit Schwefel 731. Schwefelsemichlorid 732. Schwefelchlorid 734. Schwefelsuperchlorür; Schwefeloxychloride 736. Selenbichlorid; Selensemichlorid; Selenoxychlorid 740.

Brom . 741

Gewinnung 742. Eigenschaften 744. Atomgewicht 746. Erkennung, Bestimmung und Scheidung 746. Verbindungen des Broms: Bromwasserstoffsäure 752. Bromsalpetersäuren 756. Unterbromige Säure 757. Bromsäure 758. Ueberbromsäure 760. Bromstickstoff 761. Verbindungen mit Schwefel und Selen 761; mit Chlor 762.

Jod . 763

Gewinnung 764. Eigenschaften 769. Atomgewicht 771. Erkennung und Bestimmung 772. Verbindungen des Jods: Jodwasserstoffsäure 780. Jodsäure 784. Jodsäure und Säuren 787. Nitrojodsäure; Ueberjodsäure 788. Andere Sauerstoffverbindungen des Jods 790. Verbindungen des Jods mit Stickstoff 791; mit Schwefel 794. Jodchlorid 794. Jodterchlorid 795. Jodquaterchlorid 796. Verbindungen des Jods mit Brom 796. Rückblick auf die Halogene 796.

Fluor . 798

Versuche zur Abscheidung 799. Atomgewicht 801. Erkennung und Bestimmung 802. Verbindungen des Fluors 803. Fluorwasserstoffsäure 804.

Phosphor . 810

Darstellung 812. Eigenschaften 818. Allotropische Modificationen 822. Atomgewicht 828. Reibzündhölzchen 830. Erkennung und Auffindung 833. Verbindungen mit Sauerstoff: Phosphoroxyd 835. Unterphosphorige Säure 837. Phosphorige Säure 839. Phosphorsäure: wasserfreie Phosphorsäure 842. Wasserhaltige Phosphorsäure 844. Die Hydrate derselben 845. Phosphorsäurehydrat aus Phosphor 850; aus Knochen 856. Paraphosphorsäurehydrat 859. Metaphosphorsäurehydrat 861; verschiedene Modificationen derselben 863. Erkennung, Bestimmung und Scheidung der Phosphorsäure 869. Verbindungen mit Wasserstoff: Phosphorwasserstoffgas 886. Flüssiger Phosphorwasserstoff 894. Starrer Phosphorwasserstoff 895. Verbindungen mit Schwefel 896. Phosphorsemisulfid 897. Phosphorsulfid 899. Phosphortersulfid 901. Phosphorquinquiessulfid; Phosphorsupersulfuret 902. Phosphorquinquiesselenid 903. Verbindungen mit Chlor: Phosphorsuperchlorür 903. Phosphorsuperchlorid 905. Phosphoroxychlorid 907. Phosphorsulfochloride 908. Phosphorsuperbromür 910. Phosphorsuperbromid; Phosphoroxybromid 911. Phosphorsulfobromid 912. Phosphorjodid 912. Phosphorsuperjodür; Verbindungen mit Stickstoff 913. Chlorphosphorstickstoff 914. Stickstoffphosphorsäure 915. Phosphamid, Phosphodiamid; Phosphotriamid 916. Phospham 917.

Seite

Stickstoff . 309

Darstellung 310. Eigenschaften 317. Atomgewicht 318. Die Atmosphäre 321. Die Bestandtheile der Luft und ihre quantitative Bestimmung 327. Einfluss der Luft auf die Oekonomie der Natur 363. Verbindungen des Stickstoffs 366. Salpetersäure 367. Anhydrid 377. Hydrat 378. Rauchende Salpetersäure 386. Erkennung und Bestimmung 412. Stickstoffoxydul 422. Stickstoffoxyd 430. Untersalpetersäure 435. Salpetrige Säure 441. Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff 446. Ammoniak 448. Ammoniakflüssigkeit 452. Ammonium-Theorie 464. Vorkommen und Entstehung von Ammoniak- und Ammoniumverbindungen 472. Erkennung 474. Substituirtes Ammoniak und Ammonium 476.

Schwefel . 484

Gewinnung 485. Eigenschaften 491. Allotropische Modificationen des Schwefels 494. Chemischer Charakter des Schwefels 500. Dampfdichte 503. Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff 506. Schweflige Säure 507. Schwefelsäure 520. Rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl 521. Englische Schwefelsäure 525. Gereinigte, rectificirte Schwefelsäure 558. Wasserfreie Schwefelsäure 562. Schwefelsäure-Hydrate 565. Schwefelsäure-Salze 570. Erkennung und Bestimmung 572. Verbindung der Schwefelsäure mit salpetriger und Untersalpetersäure 575. Krystalle der Bleikammern 577. Nitroschwefelsäure 580. Fremy's Schwefelstickstoffsäuren 581. Unterschwefelsäure 582. Unterschweflige Säure 586. Trithionsäure 590. Bestimmung der Zusammensetzung der Polythionsäuren 594. Tetrathionsäure 595. Pentathionsäure 599. Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff: Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) 603. Schwefelwasserstoffwasser 606. Schwefelmetalle 608. Schwefelwasserstoff als allgemeines Reagens bei Analysen 611. Hahnemann's Weinprobe; Sulfhydrate 616. Erkennung und Bestimmung 617. Wasserstoffsupersulfid 621. Stickstoffsulfid 623. Anhang zum Schwefel: *Sulfur praecipitatum*, Schwefelmilch 624.

Selen . 629

Verhalten 630. Gewinnung 632. Eigenschaften 635. Erkennung und Bestimmung 641. Verbindungen des Selens 641. Selenoxyd 642. Selenige Säure 642. Selensäure 643. Selenthionsäuren: Selenunterschwefligsaures Kali, selentrithionsaures Kali 647. Selenwasserstoff 648. Selenstickstoff 649. Verbindungen mit Schwefel 650.

Chlor . 651

Die Gruppe der Halogene (Halyle, Salzbilder) 652. Darstellung des Chlors 656. Chlorwasser 658. Chlorhydrat; Condensation des Chlorgases 660. Eigenschaften des Chlors 661. Aequivalent 668. Erkennung und Bestimmung 669. Verbindungen des Chlors 673. Chlorwasserstoffsäure 674. Chlorwasserstoffsäuregas 674. Condensation desselben 676. Flüssige Chlorwasserstoffsäure, flüssige Salzsäure 677. Darstellung der reinen 680. Rohe Salzsäure 687. Darstellung der reinen Salzsäure aus roher 689. Wasserstoffsuperchlorid 691. Constitution der Salze 691. Königswasser und Chlorsalpetersäuren 692. Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 695. Unterchlorige Säure 696. Wirkung auf organische Körper 700. Bleichvermögen 702.

Seite

Salze 703. Anwendung derselben beim Bleichen 704. Analyse der Säure 705. Erkennung und Bestimmung 706. Chlorsäure 706. Ueberchlorsäure 711. Chlorige Säure 716. Unterchlorsäure 722. Chlorüberchlorsäure 727. Chlorstickstoff 729. Verbindungen mit Schwefel 731. Schwefelsemichlorid 732. Schwefelchlorid 734. Schwefelsuperchlorür; Schwefeloxychloride 736. Selenbichlorid; Selensemichlorid; Selenoxychlorid 740.

Brom . 741

Gewinnung 742. Eigenschaften 744. Atomgewicht 746. Erkennung, Bestimmung und Scheidung 746. Verbindungen des Broms: Bromwasserstoffsäure 752. Bromsalpetersäuren 756. Unterbromige Säure 757. Bromsäure 758. Ueberbromsäure 760. Bromstickstoff 761. Verbindungen mit Schwefel und Selen 761; mit Chlor 762.

Jod . 763

Gewinnung 764. Eigenschaften 769. Atomgewicht 771. Erkennung und Bestimmung 772. Verbindungen des Jods: Jodwasserstoffsäure 780. Jodsäure 784. Jodsäure und Säuren 787. Nitrojodsäure; Ueberjodsäure 788. Andere Sauerstoffverbindungen des Jods 790. Verbindungen des Jods mit Stickstoff 791; mit Schwefel 794. Jodchlorid 794. Jodterchlorid 795. Jodquaterchlorid 796. Verbindungen des Jods mit Brom 796. Rückblick auf die Halogene 796.

Fluor . 798

Versuche zur Abscheidung 799. Atomgewicht 801. Erkennung und Bestimmung 802. Verbindungen des Fluors 803. Fluorwasserstoffsäure 804.

Phosphor . 810

Darstellung 812. Eigenschaften 818. Allotropische Modificationen 822. Atomgewicht 828. Reibzündhölzchen 830. Erkennung und Auffindung 833. Verbindungen mit Sauerstoff: Phosphoroxyd 835. Unterphosphorige Säure 837. Phosphorige Säure 839. Phosphorsäure: wasserfreie Phosphorsäure 842. Wasserhaltige Phosphorsäure 844. Die Hydrate derselben 845. Phosphorsäurehydrat aus Phosphor 850; aus Knochen 856. Paraphosphorsäurehydrat 859. Metaphosphorsäurehydrat 861; verschiedene Modificationen derselben 863. Erkennung, Bestimmung und Scheidung der Phosphorsäure 869. Verbindungen mit Wasserstoff: Phosphorwasserstoffgas 886. Flüssiger Phosphorwasserstoff 894. Starrer Phosphorwasserstoff 895. Verbindungen mit Schwefel 896. Phosphorsemisulfid 897. Phosphorsulfid 899. Phosphortersulfid 901. Phosphorquinquiessulfid; Phosphorsupersulfuret 902. Phosphorquinquiesselenid 903. Verbindungen mit Chlor: Phosphorsuperchlorür 903. Phosphorsuperchlorid 905. Phosphoroxychlorid 907. Phosphorsulfochloride 908. Phosphorsuperbromür 910. Phosphorsuperbromid; Phosphoroxybromid 911. Phosphorsulfobromid 912. Phosphorjodid 912. Phosphorsuperjodür; Verbindungen mit Stickstoff 913. Chlorphosphorstickstoff 914. Stickstoffphosphorsäure 915. Phosphamid, Phosphodiamid; Phosphotriamid 916. Phospham 917.

Seite

Bor . 918

Darstellung 919. Modificationen 920. Verbindungen des Bors: Borsäure 922. Borsupersulfid 929. Borsuperchlorid 930. Borsuperbromid; Borsuperfluorid 931. Borfluorwasserstoffsäure 933. Stickstoffbor 934.

Kiesel . 937

Darstellung 937. Verbindungen: Kieselsäure 942. Zusammensetzung 954. Kieselsäure-Salze, Silicate; Atomgewicht der Kieselsäure und des Kiesels 955. Bestimmung der Kieselsäure 965. Aufschliessen der Silicate 967. Kieseloxyde 974. Silicon; Leukon 978. Kieselwasserstoff 981. Kieselsupersulfid 983. Kieselsuperchlorid 984. Kieselsulfosuperchlorid 987. Kieselchlorid 988. Kieselsuperbromid; Kieselbromid 990. Kieselsuperfluorid 991. Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflusssäure 993. Verbindungen des Kiesels mit Stickstoff 996.

Kohlenstoff . 997

Allotropische Modificationen; Diamant 998. Graphit 1003. Kohle 1007. Cokes 1011. Gaskohle 1012. Glanzkohle; Holzkohle 1013. Knochenkohle 1022. Russ (Kienruss) 1024. Atomgewicht des Kohlenstoffs 1027. Elementaranalyse 1029. Verbindungen des Kohlenstoffs 1032. Kohlensäure 1035. Condensation derselben 1042; flüssige Kohlensäure 1043; starre 1044. Bereitung künstlicher Mineralwässer 1047. Brausepulver 1055. Analyse der Kohlensäure 1057. Erkennung und Bestimmung der Kohlensäure 1059. Kohlenoxyd 1064. Graphitsäure 1069. Leichtes Kohlenwasserstoffgas 1072. Davy's Sicherheitslampe 1275. Schweres Kohlenwasserstoffgas 1077. Leuchtgas und Gasbeleuchtung 1083. Schwefelkohlenstoff 1098. Sulfocarbonate 1102. Kohlenstoffsuperchlorid 1107. Kohlenstoffsuperchlorür 1110. Kohlenstoffchlorid 1114. Kohlenstoffsemichlorid 1116. Verbindungen mit Chlor und Sauerstoff 1117. Phosgengas (Chlorkohlenoxyd, Carbonylchlorid) 1118. Verbindungen mit Chlor, Schwefel und Sauerstoff; schwefligsaures Kohlenstoffsuperchlorid 1118. Chlorkohlenunterschwefelsäure 1120. Schwefligsaures Kohlenstoffchlorid; Verbindungen mit Stickstoff 1121.

Cyan . 1123

Entstehung 1124. Eigenschaften 1129. Zusammensetzung 1131. Cyanide 1132. Doppelcyanide 1134. Erkennung und Bestimmung 1142. Paracyan 1144. Verbindungen des Cyans: Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) 1147. Darstellung der wässerigen 1148; der wasserfreien 1151. Quantitative Bestimmung 1155. Bestimmung des Gehalts in der officinellen Blausäure 1158. Erkennung und Auffindung 1160. Gasförmiges Cyanchlorid 1161. Cyanamid 1163. Flüssiges Cyanchlorid (Dicyanchlorid); Chlorcyanwasserstoff 1164. Starres Cyanchlorid (Tricyanchlorid) 1165. Chlorcyanamid; Cyanbromid 1166. Cyanjodid 1167. Cyansäure 1169. Erkennung und Bestimmung 1174. Cyanursäure (Tricyansäure); Cyanülsäure; Dicyansäure 1177. Knallsäure; Brugnatelli's Knallsilber 1179. Constitution der Knallsäure-Salze 1181. Fulminursäure (Isocyanursäure) 1183. Cyansulfid 1187. Cyanselenid; Cyanbissulfhydrat 1188. Cyansulfhydrat 1189. Rhodanwasserstoff-

Seite

säure (Sulfocyansäure) 1190. Rhodanmetalle 1193. Selenocyanwasserstoffsäure 1194. Xanthanwasserstoffsäure (Persulfocyansäure) 1195. Thiocyanwasserstoffsäure 1200. Phosphortercyanid 1201.

Nitroprusside (Nitroferridcyanide) 1202

Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid 1205

Melam 1205. Melamin 1206. Ammelin; Ammelid 1207.

Mellan (Mellon) . 1209

Mellon 1209. Mellankalium 1210. Mellanwasserstoffsäure 1213. Cyamelursäure 1213.

EINLEITUNG.

(HISTORISCHES, ALLGEMEINES, PHYSIKALISCHES.)

Einleitung.

Historisches, Allgemeines, Physikalisches.

Die Chemie ist es, in deren Gebiet wir eintreten wollen, eine Wissenschaft, eben so ausgezeichnet dadurch, dass sie Denen, die sich mit ihr beschäftigen, grossen geistigen Genuss gewährt, und dass sie das Gemüth erhebt, indem sie die höchst weise Einrichtung des Haushalts der Natur zur klaren Anschauung bringt, als wichtig wegen des ausserordentlichen Einflusses, den sie auf das materielle Wohl der Menschheit ausübt.

Wann und wo die Wissenschaft entstanden und woher sie den Namen hat, kann mit Sicherheit nicht angegeben werden. Zur Zeit, wo man die Worte Chemie und Alchemie für gleichbedeutend nahm, und auch nehmen konnte, weil beide ziemlich dasselbe bezeichneten, meinte man, sie sei arabischen Ursprungs, und diese Meinung fand darin eine Stütze, dass wir in der That das erste umfassende Werk über Chemie einem Araber, Dschafar oder Geber, der im neunten Jahrhundert lebte, verdanken. Wir wissen jetzt aber, dass Name sowohl als Sache weit früher bekannt waren. Das Wort Chemie (χημευτική) findet sich bereits bei Zosimos von Panopolis, einem griechischen Schriftsteller aus der ersten Hälfte des fünften Jahrhunderts, und durch Suidas, im elften Jahrhundert, und Johann von Antiochien, im siebenten Jahrhundert, erfahren wir, dass der Kaiser Diocletian, im dritten Jahrhundert, der Aegypter Bücher über die Chemie des Goldes und Silbers (περὶ χημίαν χρύσου καὶ ἀργύρου) verbrennen liess. Das älteste bekannte Vorkommen des Wortes Chemie ist bei Julius Firmicus Maternus, einem römischen Schriftsteller, der unter Constantin dem Grossen, zu Ende des dritten und zu Anfang des vierten Jahrhunderts, lebte. Derselbe schrieb eine Astronomie, unter dem Titel Mathesis, worin er auch von dem Einflusse handelt, welchen der Stand des Mondes zu einem Planeten, während der Stunde der Geburt eines Menschen, auf die Neigungen desselben ausübt. Wenn der Mond im Zeichen des Saturn

steht, sagt er, wird der Mensch befähigt sein zur *scientia Chemiae* [1]). Da sich hier das Wort Chemie ohne weitere Erläuterung gebraucht findet, so musste zu jener Zeit schon allgemein bekannt sein, was man unter Chemie zu verstehen habe.

Wahrscheinlich ist Aegypten die Wiege unserer Wissenschaft, das heisst, wahrscheinlich wurden zuerst in Aegypten chemische Processe nach gewissen Regeln und mit bestimmten Zwecken ausgeführt, und chemische Thatsachen so gesammelt, dass von einer Wissenschaft die Rede sein konnte. Dafür spricht vorzüglich, dass unsere Wissenschaft den Namen führt, welchen die Aegypter ihrem Lande gaben. Nach Plutarch nannten nämlich die Aegypter ihr Land: Chemia, wegen der schwarzen Farbe seines Erdreichs, und auf dieselbe Weise bezeichneten sie das Schwarze im Auge [2]). Die alten Namen Aegyptens in den heiligen Gesängen der Hebräer sind Chemi, Cham oder Chami. Die Inschrift von Rosette hat chmi. Die geheimnissvolle Wissenschaft, welche von der Zersetzung und Umwandlung der Körper handelt, hat hiernach ihren Namen von dem Lande erhalten, in welchem sie entweder zuerst oder doch mit besonderem Eifer betrieben wurde; sie ist die Wissenschaft Aegyptens, des schwarzen Landes. Hat es mit dieser Ableitung seine Richtigkeit, so wäre damit zugleich wohl Aufschluss verschafft über die deutschen Worte: Schwarzkunst und Schwarzkünstler.

Einige leiten das Wort Chemie ab von χέω oder χεύω, ich schmelze; Andere von χύμος, Saft, wonach man Chymie, nicht Chemie schreiben müsste, wie es eine Zeit lang wirklich üblich war. Bei den frühesten Schriftstellern indess findet sich stets Chemie (χημία oder χημεῖα); erst später kommt Chymie (χυμία) vor, und man kann annehmen, dass diese Schreibart durch die verschiedene Aussprache des η sich gebildet hat. Eben so sind die Worte Alchemie und Alchymie jünger als die Worte Chemie und Chymie, und es lässt sich glauben, dass sie aus diesen durch Vorsetzung des arabischen Artikels entstanden sind. Die Araber erhielten die Wissenschaft von den Alexandrinern und verbreiteten sie in Europa [3]).

In der Geschichte der Chemie stossen wir auf eine Eigenthümlichkeit, die wir in der Geschichte anderer Wissenschaften nicht finden. Es zeigt sich nämlich, dass der Zweck der Chemie zu verschiedenen Zeiten als ein ganz verschiedener aufgefasst wurde, oder, wenn man will, dass ein und derselbe Name sehr verschiedenartigen Bestrebungen beigelegt wurde. Der Heilkunde beständiges Ziel ist Heilung der Krankheiten gewesen; der Pflanzenkunde, der Botanik, hat nie ein anderer Zweck vorgeschwebt, als der, Pflanzen kennen zu lernen und sie zu ordnen. Anders ist es mit der Chemie. Zu einer Zeit verstand man unter Chemie die Kunst, Gold zu machen; zu einer anderen Zeit wurde es als eigentliche Aufgabe der Chemie angesehen, Krankheiten zu erklären und zu heilen; zur Erkenntniss ihres

1) *Si fuerit haec domus Mercurii, dabit Astronomiam; si Veneris, cantilenas et laetitiam; si Martis, opus armorum et instrumentorum; si Jovis, divinum cultum scientiamque in lege; si Saturni, scientiam Chemiae.*

2) *De Iside et Osiride:* ἔτι τὴν Ἄιγυπτον ἐν τοῖς μάλιστα μελάγγειον οὖσαν, ὥσπερ τὸ μέλαν τοῦ ὀφθαλμοῦ, χημία καλοῦσι. *Praeterea Aegyptum quae vel maxime nigram habet terram, tanquam nigram oculi partem, chemia vocant.*

3) Poggendorff im Handwörterb. d. Chem. Artikel: Chemie; Kopp, Geschichte d. Chem. Bd. II, S. 4 u. f.

richtigen Zweckes ist die Chemie erst spät gekommen. Der Umstand, dass das, was wir jetzt als das Ziel der Chemie ansehen, früher, als die Chemie noch Goldmacherkunst war, oder als sie nur zu medicinischen Zwecken diente, das Hülfsmittel zur Erreichung dieser Zwecke abgab, vermittelt, wie der Name Chemie so verschiedenartigen Richtungen beigelegt werden konnte.

Dies führte zu der Frage: Was ist der wahre Zweck der Chemie? Womit beschäftigt sich die Chemie? Welche Aufgabe hat die Wissenschaft zu lösen? Dem in die Wissenschaft Eintretenden die Aufgabe der Chemie mit wenigen Worten deutlich zu machen, ist nicht möglich, weil man genöthigt ist, Worte zu gebrauchen, mit denen man erst dann den richtigen Begriff verbinden lernt, wenn man sich schon längere Zeit mit der Wissenschaft beschäftigt hat. Wenn der Botaniker sagt, die Botanik ist die Wissenschaft von den Pflanzen, so wird diese Definition seiner Wissenschaft von Jedermann verstanden. Wäre es dem Chemiker eben so leicht, die Aufgabe seiner Wissenschaft so richtig und allgemein verständlich in wenigen Worten auszudrücken, so würde man nicht die Lehrbücher der Chemie mit so ungemein verschiedenen Definitionen eröffnet sehen.

Was sich nun nicht durch wenige Worte erreichen lässt, kann aber durch Betrachtungen manchfacher Art erreicht werden. So gelingt es sehr gut, die Aufgabe der Chemie verständlich zu machen, wenn man erläutert, wodurch sich ihre Aufgabe von der Aufgabe der verwandten Wissenschaften unterscheidet, wenn man die Stelle nachweist, welche die Chemie in der Reihe der verwandten Wissenschaften einnimmt.

Die Chemie gehört zu den Naturwissenschaften, zu den Wissenschaften, welche sich mit den sinnlich wahrnehmbaren Dingen beschäftigen. Beim Eintritt in das Gebiet der Natur macht sich zunächst das Bedürfniss fühlbar, an den Naturgegenständen unterscheidende Kennzeichen aufzufinden, und sie dann zu ordnen, zu classificiren, um eine Uebersicht zu ermöglichen. Diese Aufgaben hat die Naturbeschreibung zu erfüllen; sie zerfällt in drei natürliche Zweige, die Mineralienkunde, die Pflanzenkunde und die Thierkunde (Mineralogie, Botanik und Zoologie). Die Botanik z. B. bringt die Pflanzen, nach Kennzeichen, welche Reihen von Pflanzen gemeinschaftlich sind, in Classen, Familien, Gruppen u. s. w. und giebt endlich für jede einzelne Pflanze die charakteristischen Kennzeichen an.

Bei weiterem Umschauen in der Natur nehmen wir Erscheinungen wahr, die ihren Grund in Veränderungen haben, welche die Naturgegenstände, die Körper überhaupt, erleiden. Wir sehen z. B., dass das Wasser bei Winterkälte gefriert, sich in Eis verwandelt; wir sehen, dass das Quecksilber im Thermometer steigt und fällt, wir bemerken, dass Mineralien verwittern, die Ueberreste der Vegetation verwesen, dass das Eisen rostet.

Fassen wir die Erscheinungen, welche auf Veränderungen der Körper beruhen, näher ins Auge, so zeigt sich, dass sie zweifach verschiedener Art sind. Die Veränderungen sind entweder nur Veränderungen des Orts, von Eigenschaften, des Zustandes der Körper; die Substanz der Körper bleibt unverändert, — oder aber die Veränderungen sind tiefer eingreifende, sind materielle Veränderungen, die Substanz der Körper wird dabei verändert, die Körper bleiben nicht was sie waren. — Wenn das Quecksilber im Thermometer steigt und fällt, bleibt es immer Quecksilber, ändert es

nur sein Volumen; wenn das Wasser gefriert, ändert es nur seinen Aggregatzustand; das Eis ist starres Wasser, es giebt beim Aufthauen wiederum flüssiges Wasser. Aber das Verwittern der Mineralien, das Verwesen von Pflanzenstoffen, das Rosten des Eisens, sind viel weiter gehende Veränderungen, sind Veränderungen, bei denen aus den Mineralien, den Pflanzenstoffen, dem Eisen ganz neue Körper entstehen.

Zwei Wissenschaften machen nun die Veränderungen der Körper zum Gegenstande ihrer Betrachtungen. Mit den Veränderungen, welche sich auf Veränderungen des Orts, des Zustandes, gewisser Eigenschaften der Körper beschränken, bei denen aber die Substanz der Körper unverändert bleibt, beschäftigt sich die Physik; mit den tiefer eingreifenden, den materiellen Veränderungen, welche gleichsam in einer Umwandlung der Substanz der Körper bestehen, hat es die Chemie zu thun.

Die Chemie lässt sich daher definiren als die Wissenschaft, welche sich mit den Erscheinungen befasst, die auf materiellen Veränderungen der Körper beruhen, mit den Erscheinungen, bei denen die Substanz der Körper eine Veränderung erleidet.

Der bekannte gelbe Körper, welcher den Namen Schwefel führt, findet sich in der Natur. Der natürliche Schwefel gehört zu den Mineralien; die Mineralogie beschreibt die Art und Weise des Vorkommens, die Gestalt, die Farbe desselben, überhaupt die unterscheidenden, charakteristischen äusseren Merkmale, und weist ihm den Platz in dem mineralogischen Systeme an. — Wird der Schwefel gerieben, so erlangt er eine Eigenschaft, die er vorher nicht besass, er erhält die Eigenschaft, manche leichte Körper anzuziehen; er hat also eine Veränderung erfahren, er ist, wie man sagt, elektrisch geworden. Aber bei dieser Veränderung der Eigenschaften ist die Substanz des Schwefels doch unverändert geblieben und der Schwefel hat, indem er elektrisch wurde, weder an Gewicht zugenommen, noch abgenommen. Die Physik hat die Ursache dieser Veränderungen und deren Wirkungen zu studiren. — Wenn man den Schwefel in einem Porzellanschälchen erhitzt, so schmilzt er, das heisst, so wird er flüssig; er bleibt aber dabei unverändert Schwefel, nimmt nicht zu am Gewicht, nicht ab, er ändert nur seinen Zustand. Auch mit den Ursachen dieser Veränderungen und deren Folgen im Allgemeinen hat sich also die Physik zu befassen. — Erhitzt man aber den geschmolzenen Schwefel stärker, so fängt er an zu brennen, und er verschwindet aus dem Schälchen, denn das Schälchen ist nach beendeter Verbrennung leer [1]). Hierbei erleidet die Substanz des Schwefels selbst eine Veränderung, es entsteht aus dem Schwefel ein ganz anderer Körper, welcher den bekannten erstickenden Geruch besitzt, den man den Geruch nach brennendem Schwefel nennt. Weil dieser neue Körper luftförmig ist, also in die Luft entweicht, so entzieht er sich der gewöhnlichen Wahrnehmung, er kann aber in geeigneten Vorrichtungen recht wohl aufgesammelt und zur Wahrnehmung gebracht werden, und dann zeigt sich, dass sein Gewicht mehr beträgt als das des Schwefels. Die Veränderung nun, welche der Schwefel bei dem Verbrennen erleidet, hat die Chemie zu erläutern.

Wenn man einen Eisenstab mit einem Magneten in Verbindung setzt,

[1]) Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass das Gesagte bei Vorträgen durch Versuche zu erläutern ist.

so wird der Eisenstab selbst zum Magneten, das heisst, so erlangt derselbe die Eigenschaft, Eisen anzuziehen. Entfernt man den Magneten, so verschwindet diese Eigenschaft wieder und es zeigt sich der Stab völlig unverändert. Also gehört die Erscheinung des Magnetischwerdens des Eisens in das Gebiet der Physik. — Wenn ein Eisenstab im glühenden Zustande gehämmert wird, so springt bekanntlich von der Oberfläche desselben der Eisenhammerschlag ab. Dieser Eisenhammerschlag ist ein neuer, aus dem Eisen entstandener und in seinen Eigenschaften von dem Eisen ganz verschiedener Körper. Die Chemie hat die Entstehung des Eisenhammerschlags zu erklären. — Aus Steinkohlen wird in den Gasanstalten Leuchtgas hergestellt, die Chemie hat den Vorgang dabei zu erläutern. Aus dem Steinkohlentheere, den man bei der Gewinnung des Leuchtgases als Nebenproduct erhält, kann man die prächtigsten Farben bereiten; die Chemie befasst sich mit der Bereitung derselben.

Nicht minder lässt sich durch folgende Betrachtungen die Aufgabe der Chemie verdeutlichen. Dem in die Natur Eintretenden drängt sich sogleich die Frage auf: Wodurch ist die Verschiedenheit der zahllosen Körper bedingt? Woraus besteht die so ausserordentlich grosse Manchfaltigkeit der Dinge? Was ist z. B. der Schwefel, was ist das Eisen? Was ist der Eisenhammerschlag, was der Eisenrost? die beide nicht mehr Eisen sind; auf welche Weise bilden sich diese Substanzen aus Eisen? Wie ist es möglich, aus dem Steinkohlentheere so prächtige Farben zu erhalten? — Jedermann weiss, dass der Chemiker solche Fragen zu beantworten habe, denn keine Fragen werden häufiger an ihn gerichtet, als die: was ist Dies? was ist Das? woraus besteht Dies? woraus besteht Das?

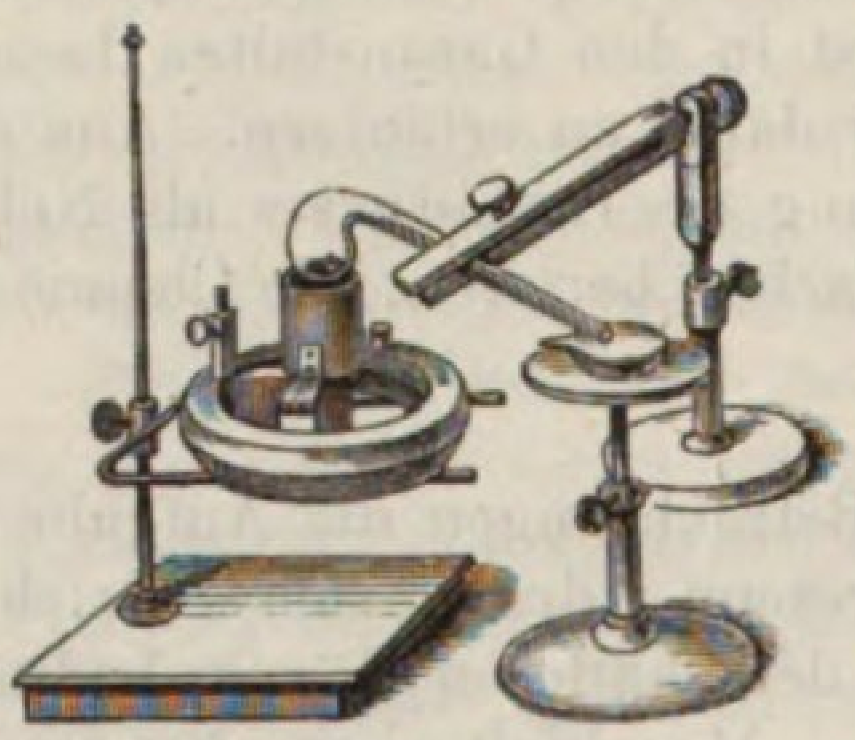
Die älteren Ansichten über die Natur der Dinge waren Bilder für die Phantasie, sie waren keineswegs ungezwungene Erklärungen, welche sich auf Beobachtungen von Thatsachen stützten. Der Geist, befangen von der speculativen Richtung, die in den Naturwissenschaften Geltung hatte, zog aus den klaren Thatsachen bisweilen Schlüsse, welche jetzt ungereimt erscheinen. In den frühesten Zeiten sprach man bekanntlich von Feuer, Wasser, Luft und Erde als den Elementen, den Grundstoffen aller Dinge; später nahm man gewisse hypothetische Stoffe an, die in den Körpern enthalten sein sollten, Stoffe, welche Niemand gesehen, Niemand abgeschieden hatte. Ein öliges Wesen, eine brennbare Erde sollten in manchen Körpern vorkommen; was aber dieses ölige Wesen, diese brennbare Erde waren, konnte man nicht sagen. Man redete auch von einer Veredelung, Verwandlung der Dinge, nahm z. B. Silber für veredeltes Quecksilber, Gold für veredeltes Silber; worin aber die Veredelung bestand, blieb unerklärt.

Einzig und allein auf Thatsachen gestützt, frei von jeder Hypothese, nehmen wir jetzt an, dass die unendliche Manchfaltigkeit der Körper durch das Zusammentreten, durch die chemische Vereinigung, wie wir sagen, gewisser wägbarer Stoffe entstanden sei und noch entstehe. Aus der Mehrzahl der Körper lassen sich nämlich, auch wenn dieselbe keine Gemenge sind, durch die Hülfsmittel der Chemie andere, meistens mit ganz verschiedenen Eigenschaften begabte Körper abscheiden. Dergleichen zerlegbare Körper nennt man zusammengesetzte Körper, und die daraus abgeschiedenen Körper heissen Bestandtheile. Manche Körper aber lassen sich nicht zerlegen, es können aus ihnen keine Bestandtheile abgeschieden wer-

den, sie sind also nicht zusammengesetzte, sondern **einfache Körper**. Auf solche einfache Körper stösst man schliesslich stets bei der Zerlegung der zusammengesetzten Körper; die zusammengesetzten Körper sind Verbindungen von nicht weiter zerlegbaren Körpern, welche man deshalb **Grundstoffe**, **Radicale** oder **chemische Elemente** nennt.

Durch Beispiele lässt sich das Gesagte leicht verdeutlichen. Erhitzt man, wie es Fig. 1 zeigt, eine kleine Menge von dem rothen Körper, welcher die Namen rother Präcipitat oder rothes Quecksilberoxyd führt, in dem kleinen Glasgefässe, das der Chemiker eine Retorte nennt, über der **Berzelius**'schen Spirituslampe, so fliessen nach einiger Zeit aus dem Halse des Glasgefässes Tropfen von Quecksilber in das untergestellte Porzellanschälchen. Der rothe Körper ist, wie sein Aeusseres zeigt, nicht Quecksilber, durch Erhitzen wird aber daraus Quecksilber gewonnen, das ist, daraus abgeschieden; der rothe Körper ist ein zusammengesetzter Körper, er enthält das bekannte Metall Quecksilber und ausserdem einen anderen Körper, den wir erst später kennen lernen werden. — Aus dem Quecksilber aber lassen sich keine Bestandtheile abscheiden; es widersteht allen Bemühungen, es in Bestandtheile zu zerlegen; wir halten es daher für einen einfachen Stoff, für ein Element, und so sind, beiläufig bemerkt und wie allgemein bekannt, alle Metalle einfache Stoffe, Elemente. Früher hielt man die Metalle nicht für Elemente; daher das Streben, Silber und Gold zu machen.

Fig. 1.



Erhitzt man ein kleines Stück von einem in der Natur häufig vorkommenden Minerale, welches Eisenkies oder Schwefelkies genannt wird, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Spirituslampe hinreichend stark, so setzt sich in der Röhre Schwefel an, der leicht an seiner gelben Farbe als solcher zu erkennen ist [1]). Das Mineral enthält also Schwefel als einen Bestandtheil, denn es kann Schwefel daraus abgeschieden werden. Der Schwefel aber ist wiederum ein Element, weil er nicht weiter zerlegt werden kann.

Die unter dem Namen Zinnober allgemein bekannte rothe Farbesubstanz ist ein zusammengesetzter Körper. Seine Bestandtheile sind Quecksilber und Schwefel, die sich daraus abscheiden oder darin nachweisen lassen, und er wird auch in der That aus diesen beiden Substanzen dargestellt, das heisst, zusammengesetzt. Der Zinnober ist eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel.

Nach diesen Betrachtungen ist eine Definition unserer Wissenschaft verständlich, die man häufig gebraucht findet, nämlich die: **die Chemie ist die Wissenschaft von den Elementen und den Verbindungen, welche dieselben geben können.**

Die Aufgabe der Chemie stellt sich dann als eine doppelte heraus. Die Chemie hat zuvörderst die Aufgabe, die Bestandtheile der Körper zu ermitteln, die Körper in ihre Bestandtheile zu scheiden, — weshalb

[1]) Noch besser würde sich Schwefelgold zu diesem Versuche eignen.

sie schon früh Scheidekunst genannt wurde, — sie stellt sich aber auch die Aufgabe, die Körper aus ihren Bestandtheilen zusammenzusetzen, Verbindungen hervorzubringen. Deshalb sagt Kopp sehr treffend: die Chemie ist die Lehre von der Zusammensetzung der Körper, sie lehrt, wie die Körper zusammengesetzt sind und wie sie zusammengesetzt werden.

Wir kennen in diesem Augenblicke 60 und einige Stoffe, an denen jeder Versuch, Bestandtheile daraus abzuscheiden, bislang gescheitert ist, die wir deshalb, wie gesagt, als einfache Stoffe, Grundstoffe, Radicale, Elemente betrachten. Wollen wir recht vorsichtig sein, so nennen wir sie unzerlegte Stoffe, was die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass sie später zerlegt werden. Bei der Aufführung ihrer Namen in dem Folgenden ist Rücksicht genommen auf ihre Eintheilung, von welcher sogleich die Rede sein wird[1]).

I. Nichtmetalle

a. Oxygenoide.	b. Metalloide.
1. Sauerstoff.	8. Stickstoff.
2. Schwefel.	9. Phosphor.
3. Selen.	10. Bor.
4. Chlor.	11. Kiesel.
5. Brom.	12. Kohlenstoff.
6. Jod.	13. Wasserstoff.
7. Fluor.	

II. Metalle.

14. Kalium.	31. Cerium.	48. Niobium.
15. Natrium.	32. Lanthan.	49. Wolfram.
16. Lithium.	33. Didym.	50. Vanadium.
17. Rubidium.	34. Mangan.	51. Molybdän.
18. Caesium.	35. Eisen.	52. Tellur.
19. Barium.	36. Kobalt.	53. Wismuth.
20. Strontium.	37. Nickel.	54. Arsen.
21. Calcium.	38. Uran.	55. Antimon.
22. Magnesium.	39. Chrom.	56. Quecksilber.
23. Beryllium.	40. Zink.	57. Silber.
24. Aluminium.	41. Cadmium.	58. Gold.
25. Zirconium.	42. Kupfer.	59. Platin.
26. Norium.	43. Blei.	60. Palladium.
27. Thorium.	44. Thallium.	61. Iridium.
28. Yttrium.	45. Zinn.	62. Ruthenium.
29. Erbium.	46. Titan.	63. Rhodium.
30. Terbium.	47. Tantal.	64. Osmium.

Greift man aus der unendlichen Manchfaltigkeit der Körper einen beliebigen Körper heraus, er ist eine Verbindung von zweien oder mehreren dieser Elemente, wenn er nicht selbst eins von diesen Elementen ist, oder er enthält Verbindungen dieser Elemente als Gemengtheile.

[1]) In dem Vortrage sind hier möglichst viele der Elemente aufzustellen; namentlich auch Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, in Glascylindern.

Wie man sieht, befinden sich unter den Elementen sehr bekannte Körper, z. B. Schwefel, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., aber die grössere Menge derselben ist dem Nichtchemiker nicht einmal dem Namen nach bekannt. In Rücksicht auf die wirklich zahllose Menge von Körpern, welche die Natur bietet, oder welche wir durch die chemische Kunst darstellen können, erscheint die Zahl der Elemente nicht sehr gross. Die Zahl vergrössert sich noch immer, es werden dann und wann neue Elemente in Körpern aufgefunden; ob einst eine Verminderung der Zahl in Folge davon eintreten wird, dass sich manche derselben als Verbindungen von anderen bekannten Elementen erweisen, über diese Frage müssen wir jetzt hinweggehen.

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist allgemein üblich und gewährt bei dem Studium der Chemie manchen Nutzen, aber streng wissenschaftlich begründen lässt sie sich nicht. Im Allgemeinen leiten die Metalle, im dichten, compacten Zustande, die elektrischen Erscheinungen mit kaum messbarer Geschwindigkeit fort (elektrische Telegraphen), sie sind gute Leiter der Elektricität, wie wir sagen. Die Metalle lassen auch die Wärme rasch durch sich hindurchgehen, sie sind gute Leiter für die Wärme. Die nichtmetallischen Elemente leiten die Elektricität nicht, sie sind Isolatoren, und sind schlechte Leiter für die Wärme.

Man sieht aus der oben mitgetheilten tabellarischen Uebersicht der Elemente, dass die Zahl der Metalle weit grösser ist, als die Zahl der Nichtmetalle; von den 64 Elementen haben nur 13 ihren Platz in der Classe der Nichtmetalle erhalten. Vier der nichtmetallischen Elemente sind luftförmig, gasförmig, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor, eins ist flüssig, das Brom, die übrigen sind starre Körper. Das Fluor kennt man im freien Zustande noch nicht, es ist wahrscheinlich gasförmig. Die Metalle sind starr, mit alleiniger Ausnahme des Quecksilbers[1]).

Eine strenge Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen lässt sich nicht ziehen; es finden allmälige Uebergänge statt, so dass in einigen Fällen nicht zu unterscheiden ist, ob ein Element mit grösserem Rechte zu den Metallen oder Nichtmetallen zu zählen sei, besonders wenn man zugleich den chemischen Charakter, die chemische Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Elemente ins Auge fasst. Deshalb sind auch die Chemiker nicht alle einig darüber, welche Elemente in die Classe der Nichtmetalle, welche in die Classe der Metalle gehören. Tellur gleicht chemisch dem Schwefel so sehr, Arsen und Antimon haben in ihrem chemischen Charakter so viel Aehnlichkeit mit dem Phosphor, dass die drei Elemente Tellur, Arsen und Antimon recht häufig den Nichtmetallen zugezählt werden.

Sehr nützlich für das erste Studium der Chemie ist die Eintheilung der Nichtmetalle in die Gruppen der Oxygenoide und der Metalloide. Die Oxygenoide sind entschiedene Gegensätze der Metalle, während die Metalloide sich den Metallen nähern, wie es der Name ausdrückt[2]).

Es ist nun Jedem leicht gesagt, dass aus der chemischen Vereinigung

[1]) Es ist hier mittelst eines auf einen hakenförmigen Draht gesteckten brennenden Wachsstockes zu zeigen, dass die drei Cylinder mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, wirklich drei verschiedene Luftarten enthalten, nicht gewöhnliche Luft, atmosphärische Luft.

[2]) Ich kann es nicht billigen, die Nichtmetalle alle zusammen Metalloide zu nennen.

der Elemente die Manchfaltigkeit der zusammengesetzten Körper entstanden sei und noch entstehe; es ist Jedem leicht gesagt, dass Zinnober aus Quecksilber und Schwefel, Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, Zucker aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, und es ist dies auch eben so leicht nachgesprochen, aber eine richtige Vorstellung von dem Wesen der chemischen Vereinigung, die Ueberzeugung, dass in dem Zinnober wirklich Quecksilber und Schwefel vorhanden seien, dass das Wasser wirklich die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff enthalte u. s. w., erlangt der in unsere Wissenschaft Eingeführte erst durch längere Beschäftigung mit derselben. Dies ist der schwierige Punkt in der Chemie, nicht früher versteht man wirklich Chemie, nicht früher ist man Chemiker, als bis man voller Ueberzeugung ausspricht, der Zinnober besteht aus Quecksilber und Schwefel, der Zucker aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff u. s. w.

Man glaube nicht, dass die chemische Vereinigung gleich sei mit einer mechanischen Mischung. Mengt man $3^1/_2$ Theile Eisenfeilspähne und 2 Theile Schwefelpulver in einer Reibschale, so hat man die beiden Elemente, Eisen und Schwefel, in dem Verhältnisse zusammengebracht, in welchem sie sich chemisch mit einander verbinden können; indess das Gemenge ist darum noch nicht eine chemische Verbindung. Schüttet man aber das Gemenge in einen kleinen Glaskolben, und erhitzt man es in diesem über der Spirituslampe oder Gaslampe, so fängt es, bei nicht sehr erhöhter Temperatur, an einer Stelle zu glühen an, und die Feuererscheinung durchzieht hierauf die ganze Masse, die ganze Masse kommt ins lebhafteste Glühen. Dann ist die chemische Vereinigung des Eisens und Schwefels erfolgt; aus dem Gemenge von Eisen und Schwefel ist die chemische Verbindung von Eisen und Schwefel entstanden.

Wodurch unterscheidet sich nun die chemische Verbindung der beiden Körper von dem Gemische? In dem Gemische aus Eisenfeilspähnen und Schwefel sieht man, entweder schon mit blossen Augen oder doch unter dem Mikroskope die Theilchen des gelben Schwefels neben den Theilchen des grauen Eisens liegen, und es ist nicht schwierig, eine Sonderung derselben zu bewerkstelligen. Der Magnet zieht bekanntlich das Eisen an, nicht den Schwefel; man kann daher durch den Magneten die Eisentheilchen aus dem Gemenge ausziehen, so dass der Schwefel zurückbleibt. — Rührt man das Gemenge in Wasser, so setzen sich die Eisentheilchen, weil sie schwerer, eher ab, als die Schwefeltheilchen, und die oberste Schicht der Ablagerung ist daher gelber Schwefel. — Es giebt Auflösungsmittel, welche auflösend auf das Eisen und nicht auf den Schwefel wirken, und wieder andere, welche auflösend auf den Schwefel, nicht auf das Eisen wirken; durch diese kann man entweder das Eisen oder den Schwefel aus dem Gemenge auflösen. Uebergiesst man z. B. das Gemenge mit Salzsäure, so löst sich allmälig das Eisen vollständig auf und das Schwefelpulver bleibt ungelöst mit allen seinen Eigenschaften zurück.

Man sieht, Eisen und Schwefel haben in dem Gemenge ihre Eigenschaften behalten. Das Eisen wird in dem Gemenge von dem Magneten angezogen, wie es für sich von dem Magneten angezogen wird; der Schwefel wird nicht angezogen, weil der Magnet überhaupt nicht anziehend auf Schwefel wirkt. Salzsäure löst das Eisen aus dem Gemenge auf, wie sie das Eisen auflöst, wenn es nicht mit Schwefel gemengt ist; Salzsäure löst Schwefel nicht auf, sie löst ihn auch aus dem Gemenge mit Eisen nicht auf.

Ganz anders verhält es sich mit der, aus dem Gemenge von Eisen und Schwefel durch Erhitzen entstandenen chemischen Verbindung des Eisens und Schwefels. Auch nicht mit dem stärksten Mikroskope lassen sich darin die Theilchen des Schwefels oder die Theilchen des Eisens erkennen; die Masse erscheint völlig gleichartig. Der Magnet zieht aus der gepulverten Masse nicht das Eisen aus; die Salzsäure löst nicht allein das Eisen auf, sondern löst die ganze Substanz, unter Verbreitung des Geruchs nach faulen Eiern, und wenn man das Pulver in Wasser rührt, so sinkt es unverändert, als Ganzes, zu Boden. Durch die chemische Vereinigung von Eisen und Schwefel ist also ein neuer, in seinen Eigenschaften von dem Eisen und von dem Schwefel völlig abweichender Körper entstanden.

So ist es in allen Fällen; mengt man Körper mit einander, so bleiben die Eigenschaften der Körper in dem Gemenge erhalten, während bei der chemischen Vereinigung die Eigenschaften der Körper verloren gehen, neue, mit ganz anderen Eigenschaften begabte Körper entstehen. Dies ist sehr charakteristisch für die chemische Verbindung, und dadurch eben unterscheidet sie sich wesentlich von der mechanischen Mengung oder Mischung.

Das Schiesspulver besteht bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle; es ist keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge der drei Körper. Wasser löst daraus den Salpeter auf, lässt ein Gemenge von Schwefel und Kohle ungelöst, aus welchem durch andere Lösungsmittel der Schwefel aufgelöst werden kann, so dass die Kohle zurückbleibt. — Der Zinnober aber ist, wie oben gesagt, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Aus dem flüssigen, silberweissen metallischem Quecksilber und dem gelben brennbaren Schwefel entsteht also durch chemische Vereinigung ein Körper, der nicht die mindeste Aehnlichkeit, weder mit Quecksilber noch mit Schwefel hat. — Aus dem silberweissen Metalle Natrium und dem luftförmigen Elemente Chlor, das auf die Athmungsorgane so heftig wirkt, resultirt durch chemische Vereinigung das Kochsalz.

Die Veränderungen, welche die Körper bei der chemischen Vereinigung erleiden, sind so bedeutend, dass selbst der Chemiker aus den Eigenschaften einer Verbindung keinen sicheren Schluss ziehen kann auf die Bestandtheile. Niemand vermag es, dem Zinnober anzusehen, dass Quecksilber und Schwefel seine Bestandtheile sind. Aus luftförmigen Körpern entstehen bei der chemischen Vereinigung oft flüssige oder starre Körper; aus löslichen, unlösliche; aus gefärbten, ungefärbte; aus Körpern, welche auf den Organismus der Menschen heftig wirken, können Körper gebildet werden, welche keine Wirkung auf den Organismus haben u. s. w.

Das wichtigste Merkmal aber, wodurch sich die chemische Verbindung von dem mechanischen Gemenge unterscheidet, ist das bestimmte, unabänderliche Gewichtsverhältniss der Bestandtheile, welches sich in der chemischen Verbindung zeigt. — Quecksilber und Schwefel können in einer Reibschale in sehr verschiedenem Verhältnisse verrieben werden, aber zu Zinnober vereinigen sie sich nur in dem Verhältniss von $6^1/_4$ Thln. Quecksilber und 1 Thl. Schwefel. Eisenfeilspähne und Schwefelpulver lassen sich in allen Verhältnissen mit einander mischen, aber Eisen und Schwefel lassen sich nicht in allen Verhältnissen mit einander chemisch verbinden.

Was später ausführlicher besprochen werden wird, mag deshalb schon hier angedeutet werden: die Elemente verbinden sich chemisch nicht in jedem Verhältnisse mit einander.

Es liegt nahe, zu glauben, dass sich die Elemente in grosser Anzahl zu chemischen Verbindungen vereinigen, dass z. B. sechs, acht, zwölf Elemente zu einer Verbindung zusammentreten. Dem ist aber nicht so; die Zusammensetzung der Körper ist gewöhnlich viel einfacher, als es sich der Nichteingeweihte vorstellt. Meistens bestehen Verbindungen nur aus zwei, drei oder vier Elementen, und wenn in Körpern mehr Elemente angetroffen werden, so sind die Körper entweder Gemenge von Verbindungen, oder es erklärt sich das Vorkommen mehrerer Elemente auf andere Weise.

Die einfachsten chemischen Verbindungen, welche sich denken lassen, sind natürlich die Verbindungen von zweien der Elemente. Fasst man diese Verbindungen ins Auge, so zeigt sich, dass ein Element nicht mit jedem der übrigen Elemente Verbindungen bildet, welche gleich entschieden den Charakter wirklicher chemischer Verbindungen an sich tragen. Das aus Chlor und dem Metalle Natrium bestehende Kochsalz ist unzweifelhaft eine chemische Verbindung der beiden Elemente, wie der aus Schwefel und Quecksilber bestehende Zinnober eine solche ist; aber unsere Silbermünzen, welche bekanntlich nicht aus reinem Silber bestehen, sondern aus Silber und Kupfer, haben den Charakter einer chemischen Verbindung nicht, erscheinen als Gemenge von Silber und Kupfer. Der Metallglanz, die Hämmerbarkeit, die Schmelzbarkeit, das Leitungsvermögen für Elektricität, durch welche Silber und Kupfer ausgezeichnet sind, finden sich in den Münzen unverändert wieder, während Kochsalz und Zinnober nichts von den Eigenschaften der Elemente haben, aus denen sie bestehen.

So stellt sich nun ganz allgemein heraus, dass wohl ausgesprochene chemische Verbindungen nur solche Elemente mit einander eingehen, welche in ihren Eigenschaften sehr von einander abweichen, während diejenigen Elemente, welche einander sehr gleichen, Verbindungen mit einander bilden, die oft so sehr das Charakteristische von Gemengen haben, dass man sie in der That für Gemenge halten kann oder halten muss, und es zeigt sich, dass, je grösser die Verschiedenheiten zweier Elemente, desto grösser ihre Neigung, chemische Verbindungen mit einander einzugehen, je grösser die Aehnlichkeit, desto geringer diese Neigung.

Auf dies verschiedene chemische Verhalten der Elemente zu einander gründet sich wesentlich die Eintheilung derselben in Metalle, Metalloide und Oxygenoide. Mit dem ausgeprägten Charakter wirklicher chemischer Verbindungen begabte Verbindungen entstehen aus der Vereinigung der Oxygenoide mit den Metallen und Metalloiden, so wie aus der Vereinigung derjenigen Oxygenoide und Metalloide untereinander, welche einander nicht sehr gleichen, während Metalle untereinander Verbindungen geben, die den Charakter von chemischen Verbindungen weniger deutlich oder gar nicht zeigen, mit Ausnahme jedoch derjenigen Metalle, welche in ihrem chemischen Verhalten den Nichtmetallen so nahe stehen, dass sie auch wohl diesen zugezählt werden (Tellur, Arsen, Antimon; siehe oben).

Was veranlasst nun die Elemente, sich chemisch mit einander zu verbinden? Für die Ursache der chemischen Vereinigung halten wir eine den Elementen inwohnende besondere Kraft, die chemische Anziehungskraft oder das chemische Vereinigungsstreben. Die chemische Vereinigung ist die Aeusserung, die Wirkung dieser Kraft. Die älteren Chemiker nannten diese Kraft chemische Verwandtschaft, chemische Affinität;

sie sagten, die Körper vereinigen sich, wenn sie Verwandtschaft zu einander haben. Man hat dies Wort aufgegeben, weil mit demselben der Begriff von Aehnlichkeit verknüpft ist, und doch, wie vorhin gesagt, sich vorzugsweise diejenigen Körper mit einander vereinigen, welche die geringste Aehnlichkeit mit einander haben, welche Gegensätze zu einander darstellen.

Die chemische Anziehungskraft unterscheidet sich von anderen anziehenden Kräften, dass sie nicht in die Entfernung wirkt. Die mechanische Anziehungskraft äussert ihre Wirkung auf die weitesten Entfernungen hin; der in die Höhe geworfene Stein fällt, weil er von der Erde angezogen wird. Auch die Anziehungskraft des Magneten wirkt in die Entfernung; der Magnet zieht das Eisen aus der Entfernung an. Um aber Körper, welche sich mit einander verbinden können, welche, wie wir sagen, chemische Anziehung zu einander haben, zur chemischen Vereinigung zu veranlassen, müssen dieselben in unmittelbare Berührung mit einander gebracht werden, und je inniger die Berührung ist, an je mehr Punkten sie stattfindet, desto leichter erfolgt die Vereinigung. Die Herbeiführung einer innigen Mischung, z. B. durch Verflüssigen, durch Schmelzen, ist ein sehr gewöhnliches Mittel, die chemische Vereinigung herbeizuführen und die älteren Chemiker sprachen bestimmt aus: *corpora non agunt, nisi fluida*, die Körper wirken nur im flüssigen Zustande. Wir haben oben gesehen, dass Eisenfeilspähne und Schwefel sich mischen lassen, ohne dass die chemische Verbindung von Eisen und Schwefel entsteht, dass diese aber sich bildet, wenn man das Gemisch erhitzt. Bei dem Erhitzen schmilzt nämlich der Schwefel, dadurch wird die Berührung zwischen Eisen und Schwefel eine sehr innige, das chemische Vereinigungsstreben erwacht, die chemische Vereinigung erfolgt.

Man glaube nicht, dass zur Darstellung einer chemischen Verbindung zweier Elemente, stets die beiden Elemente selbst erforderlich seien. Allerdings verbinden sich manche Elemente sehr leicht direct mit einander, d. h., sie verbinden sich, wenn man sie zusammenbringt, entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur, oder aber erst bei erhöhter Temperatur, aber manche Elemente lassen sich gar nicht mit einander direct verbinden, Verbindungen derselben sind nur auf indirectem Wege zu erhalten und auch zur chemischen Vereinigung der ersteren Elemente, der Elemente, welche sich direct verbinden können, stehen immer indirecte Wege zu Gebote. Wenn ein Element mit einer Verbindung anderer Elemente zusammengebracht wird, oder wenn Verbindungen verschiedener Elemente zusammenkommen, entstehen häufig, durch anderweitige Gruppirung der Elemente, durch Austausch der Elemente, neue Verbindungen. Dies sind indirecte Wege zur Darstellung von chemischen Verbindungen. Später, wo von der Zersetzung chemischer Verbindungen die Rede ist, wird dies vollkommen deutlich werden. Höchst bemerkenswerth ist, dass jede directe chemische Vereinigung unter Wärmeentwickelung, oft sehr bedeutender, vor sich geht, wie wir bei der Vereinigung von Eisen und Schwefel gesehen haben.

Das chemische Vereinigungsstreben ist keineswegs auf die Elemente beschränkt, auch chemische Verbindungen haben Neigung zur chemischen Vereinigung, und durch Befriedigung dieser Neigung entstehen zusammengesetztere Verbindungen. Mit sehr seltenen Ausnahmen vereinigen sich Verbindungen nur mit Verbindungen, nicht mit Elementen. Wie nun

aber bei den Elementen die Neigung, sich mit einander zu verbinden, sehr verschieden gross ist, so ist auch bei den Verbindungen die Neigung, sich mit einander zu zusammengesetzteren Verbindungen zu vereinigen, sehr verschieden gross. Der Grund ist derselbe wie bei den Elementen; es zeigt sich bei den Verbindungen Aehnlichkeit und Verschiedenheit des chemischen Charakters wie bei den Elementen; es giebt Verbindungen, welche einander so gleichen, wie die Metalle einander gleichen, und Verbindungen, welche den Gegensatz zu jenen bilden, wie die Oxygenoide den Gegensatz zu den Metallen bilden. Die mit verschiedenem chemischen Charakter begabten Verbindungen haben grosse Neigung sich mit einander zu vereinigen, die einander ähnlichen Verbindungen haben nur geringe oder keine Neigung dazu.

Nach ihrer Neigung sich mit einander zu vereinigen, nach ihrem chemischen Charakter, wie man sagt, bringt man nun die Verbindungen in Classen oder Gruppen, theilt man sie in Säuren, Basen und indifferente Verbindungen.

Säuren und Basen stellen Gegensätze zu einander dar. Die Säuren haben, wenn sie in Wasser löslich sind, also auch auf der Zunge löslich sind, den Geschmack, welchen Jedermann vom Essige und Citronensafte als den sauren Geschmack kennt, und sie haben, wenn sie löslich sind, die Eigenschaft, manche blaue Pflanzenfarben, namentlich die blaue Farbe des Lackmus, in Roth zu verwandeln. Die Basen schmecken, wenn sie löslich sind, laugenartig oder schrumpfend, und machen den von Säuren gerötheten Lackmusfarbestoff wieder blau [1]). Schwefelsäure, Essigsäure, Citronensäure sind Säuren, wie es ihr Name sagt; Natron (Aetznatron, der jetzt vielfach benutzte Seifenstein), Kalk (gebrannter Kalk) sind Basen.

Giebt man in ein Glas ein paar Tropfen blaue Lackmustinctur und giesst man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig der Apotheken) in dasselbe, so entsteht eine rothe Flüssigkeit. Setzt man hierauf nach und nach, unter Umrühren mit einem Glasstabe, eine Lösung von Natron (Natronlauge) hinzu, so kehrt die blaue Farbe des Lackmus zurück, und nimmt man nicht mehr von der Lösung, als eben nöthig ist die Farbenveränderung hervorzubringen, so schmeckt die Flüssigkeit weder sauer noch laugenartig, färbt weder Lackmuspapier roth, noch geröthetes Lackmuspapier blau; sie ist neutral, enthält weder freie Säure, noch freie Base; Säure und Base haben sich wechselseitig neutralisirt, ihre Eigenschaften vernichtet.

Was ist nun aus der Essigsäure und dem Natron, der Säure und Base geworden? Sie haben sich mit einander chemisch verbunden, es ist aus ihnen

[1]) Die Farbesubstanz, welche unter dem Namen Lackmus in kleinen würfelförmigen Stücken in den Handel kommt, wird aus gewissen Flechten bereitet. Uebergiesst man Lackmus mit etwa dem achtfachen Gewichte Wasser, so entsteht nach öfterem Umrühren ein blauer Auszug, der von dem Bodensatze abgegossen, die Lackmustinctur der Chemiker darstellt. Sie verdirbt in verschlossenen Flaschen sehr leicht, lässt sich aber gut aufbewahren, wenn man die Mündung der Flasche nur mit etwas Baumwolle verstopft. Bestreicht man wiederholt feines, weisses, geleimtes Papier mit der Lackmustinctur, die man dann stärker macht, mit weniger Wasser bereitet, bis das Papier eine hellblaue Farbe erhält, so erhält man das Lackmuspapier, was noch häufiger als die Tinctur von den Chemikern benutzt wird. Man schneidet es nach dem Trocknen in Streifen von einigen Zollen Länge und $\frac{1}{4}$ Zoll Breite. Zieht man das blaue Papier durch Wasser, dem einige Tropfen Essig zugemischt sind, so entsteht das geröthete Lackmuspapier.

eine neue chemische Verbindung entstanden, welche man ein **Salz** nennt. Das Salz, da es löslich ist, befindet sich in der Flüssigkeit gelöst; dampft man die Flüssigkeit ein, so geht das Lösungsmittel, das Wasser, weg und das Salz bleibt im festen Zustande zurück.

Jede Verbindung, jeder zusammengesetzte Körper nun, welcher mit einer anerkannten Säure, z. B. Schwefelsäure, Essigsäure, ein Salz bilden kann, wird eine Base genannt; jede Verbindung, jeder Körper, welcher mit einer anerkannten Base, z. B. Natron, Kalk, ein Salz bildet, heisst eine Säure, und wie die directe Vereinigung der Elemente von Wärmeentwickelung begleitet ist, so wird auch bei der directen Vereinigung der Basen und Säuren Wärme frei.

Die beim Zusammentreffen von Säuren und Basen entstehenden Salze sind zweifach verschiedener Art. Es giebt Salze, welche aus der Säure und der Base bestehen, von denen wir also sagen, dass sie einfach durch chemische Vereinigung von Säure und Base entstehen; es giebt aber auch Salze, welche weder Säure noch Base enthalten, ohngeachtet sie ebenfalls aus Säure und Base entstehen können. Das aus Essigsäure und Natron dargestellte Salz ist ein Salz der ersten Art, es enthält eine Säure, die Essigsäure, und eine Base, das Natron; das noch bekanntere Kochsalz ist ein Salz der zweiten Art, es besteht, wie oben (Seite 13) gesagt, aus Chlor und Natrium, enthält also weder Säure noch Base. Kochsalz entsteht aber beim Zusammentreffen der mehrfach genannten Base Natron, mit einer sehr bekannten Säure, der Salzsäure; bei dem Zusammentreffen findet aber nicht chemische Vereinigung der Base mit der Säure statt, sondern Base und Säure tauschen wechselseitig ihre Elemente aus. Der Grund ist, dass die Salzsäure zu einer ganz anderen Classe von Säuren gehört, als die Essigsäure. Es wird dies später deutlich werden.

Auch in den Salzen ist das chemische Vereinigungsstreben noch nicht erloschen; sie haben oft Neigung, Verbindungen einzugehen, verbinden sich namentlich oft mit anderen Salzen. Diese Verbindungen heissen **Doppelsalze**.

Diejenigen Verbindungen, welche weder entschiedene Säuren noch entschiedene Basen sind, auch nicht zu den Salzen oder Doppelsalzen gehören, und welche überhaupt keine deutlich ausgesprochene Neigung haben, Verbindungen einzugehen, nennt man **indifferente Verbindungen**. Man nehme indess das Wort nicht im strengsten Sinne. Viele der Verbindungen, welche man als indifferent zu betrachten pflegt, weil sie eben nicht deutlich als Basen oder Säuren auftreten, können die Rolle von Säuren oder von Basen spielen. Wie sich ein Körper chemisch verhält, hängt nämlich vorzüglich davon ab, mit welchem anderen Körper er zusammentrifft. Ein Körper, der an und für sich als ganz indifferent erscheint, kann, wenn er mit einer starken Base zusammenkommt, durch diese veranlasst werden, die Rolle einer Säure zu spielen, d. h., veranlasst werden, sich mit der Base zu verbinden, und umgekehrt. Der Einfluss eines Körpers erstreckt sich so weit, dass manche Körper, welche wir als Basen betrachten, weil sie mit Säuren Salze bilden, entschiedeneren Basen gegenüber sich wie Säuren verhalten, sich nämlich mit diesen Basen verbinden. Es giebt bei den Verbindungen, wie bei den Elementen, zwischen den verschiedenen Classen, in welche wir sie theilen, um die Uebersicht zu erleichtern, keine strengen Grenzen; der chemische Charakter der

Verbindungen ist nach Umständen verschieden. — Das Wasser betrachtet man als einen indifferenten Körper, und doch geht es sehr ausgezeichnete Verbindungen, mit Säuren sowohl, als mit Basen ein; der Zucker scheint ein sehr indifferenter Körper zu sein, er kann sich indess mit Basen verbinden.

Manchmal vereinigen sich indifferente Verbindungen mit Säuren, ohne diesen gegenüber als Basen aufzutreten, also ohne die Säuren zu neutralisiren. Der indifferente Körper hängt sich gleichsam der Säure an, die Säure bleibt Säure. Man nennt die Säure dann eine gepaarte Säure, den Körper, welcher sich ihr angehängt hat, den Paarling. Mit Basen können ähnliche Verbindungen entstehen.

Ausser den im Vorstehenden aufgeführten Classen von Verbindungen, den Säuren, Basen, indifferenten Verbindungen und Salzen, giebt es noch eine höchst interessante Classe von Verbindungen. Es giebt nämlich Verbindungen, also zusammengesetzte Körper, welche in den Verbindungen, die sie eingehen, die Rolle von einfachen Körpern, von Elementen spielen. Man nennt solche Verbindungen zusammengesetzte Radicale, im Gegensatz zu den einfachen Radicalen, den Elementen.

Das nichtmetallische Element Chlor bildet, wie mehrfach gesagt, mit dem Metalle Natrium das Kochsalz. Eine Verbindung der beiden Elemente Kohlenstoff und Stickstoff bildet mit dem Natrium ein ähnliches Salz, ist also ein chlorähnliches zusammengesetztes Radical. Für jede chemische Verbindung, welche das Metall Kalium eingeht, giebt es eine entsprechende Verbindung, worin sich an der Stelle des Kaliums eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff befindet, die das Kalium gleichsam vertritt, also ein metallähnliches zusammengesetztes Radical ist. Es mag schon jetzt hervorgehoben werden, dass wir solche zusammengesetzte Radicale gewöhnlich nicht aus ihren Verbindungen abscheiden können, ohne dass sie selbst zersetzt werden, dass wir meistens diese Radicale nur in Verbindungen kennen, oder ihr Vorhandensein in Verbindungen annehmen.

Jede chemische Verbindung wird in einer der genannten Classen untergebracht. Ist daher eine neue, eine bislang unbekannte Verbindung erhalten worden, für welche sich nicht aus der Art und Weise, wie sie erhalten wurde, die Classe ergiebt, wozu sie gehört, so muss dies zunächst ermittelt werden. Man sieht zu, wie sich die Verbindung anderen Körpern gegenüber verhält, ob sie z. B. mit Säuren oder mit Basen Verbindungen eingeht u. s. w., man ermittelt den chemischen Charakter, wie man sagt. Es ist fast überflüssig zu bemerken, dass ebenso bei der Entdeckung eines neuen Elements zunächst festgestellt wird, ob dasselbe ein Metall oder ein Nichtmetall, und für den letzteren Fall, ob es ein Oxygenoid oder Metalloid ist.

Nach der Eintheilung der zusammengesetzten Körper, der chemischen Verbindungen, in Säuren, Basen, indifferente u. s. w., ist noch eine andere Eintheilung zu besprechen, welche allgemein üblich ist. Man theilt nämlich die Gesammtheit der Verbindungen, also alle chemischen Verbindungen, zunächst in organische Verbindungen und anorganische Verbin-

dungen; redet z. B. von organischen Säuren und anorganischen Säuren, von organischen Basen und anorganischen Basen, und man theilt hiernach das Gesammtgebiet der Chemie in einen organischen und einen anorganischen Theil, in die Chemie der organischen Verbindungen und die Chemie der anorganischen Verbindungen.

Es ist nicht möglich, dem in die Chemie Eintretenden völlig klar zu machen, worauf sich die Eintheilung in anorganische und organische Verbindungen gründet. Die Verbindungen, aus denen die Mineralien, die Gesteine, die Erze bestehen, und diejenigen künstlich dargestellten Verbindungen, welche denselben hinsichtlich der Zusammensetzung gleichen, werden anorganische Verbindungen genannt; die Verbindungen, welche in organisirten, in lebenden Wesen, also in den Pflanzen und Thieren, entstehen, so wie die künstlich dargestellten Verbindungen, welche denselben gleichen, werden organische Verbindungen genannt. Wasser, Kochsalz, Zinnober sind anorganische Verbindungen; Stärkemehl, Zucker, Eiweiss gehören den organischen Verbindungen an.

Man sagte früher: die anorganischen Verbindungen sind das Product nur der chemischen Anziehungskraft, der Chemiker kann sie aus ihren Elementen oder Bestandtheilen eben so gut bereiten, wie sie die Natur bereitet hat und noch bereitet; die organischen Verbindungen aber werden in dem Organismus der Pflanzen und Thiere, unter Mitwirkung einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, gebildet, welche dem Chemiker nicht zu Gebote steht; der Chemiker kann daher diese Verbindungen nicht bereiten; die organischen Verbindungen, welche er künstlich darstellen kann, sind nur Zersetzungsproducte, Umwandlungsproducte jener, in denen sich der organische Typus erhalten hat, aus anorganischen Verbindungen oder aus den Elementen lassen sich keine organischen Verbindungen darstellen. Die Schranke, welche man auf diese Weise zwischen den anorganischen und organischen Verbindungen zog, ist aber von Tage zu Tage niedriger geworden; man lernt mehr und mehr in den Laboratorien der Chemiker organische Verbindungen aus anorganischen bilden.

Es ist klar, dass auf unserem Planeten in einer sehr frühen Periode nur anorganische Verbindungen vorhanden waren. Kein lebendes Wesen konnte bei der hohen Temperatur bestehen, welche die Erde früher besass; erst als sich die Erde hinreichend abgekühlt hatte, fand sich eine Vegetation ein, entstanden Pflanzen. Daraus ergiebt sich, dass diese Vegetation aus anorganischen Stoffen, aus Bestandtheilen der Luft, des Wassers und der starren Erde sich bildete. So ist es nun noch jetzt; auch jetzt noch erzeugt der Organismus der Pflanzen, das Laboratorium der Pflanzen, die organischen Pflanzenstoffe aus Bestandtheilen der Luft, des Wassers und der Erde.

Nach den Pflanzen kamen Thiere auf die Erde; sie lebten von Pflanzen, das heisst der thierische Organismus, das Laboratorium dieser Thiere, verwandelte die Pflanzenstoffe in Thierstoffe, bildete diese aus jenen. Die ersten Thiere konnten nur Grasfresser sein, erst später traten die Fleischfresser hinzu, die es sich bequemer machten, andere Thiere, die Grasfresser, sich vorarbeiten liessen. Und noch jetzt ist es nicht anders, noch jetzt ist das Thierleben von dem Pflanzenleben abhängig.

Was die Eintheilung der chemischen Verbindungen in anorganische und organische Verbindungen noch immer zweckmässig erscheinen lässt, ist eine

gewisse Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Arten von Verbindungen und ihres davon abhängigen Verhaltens. Während nämlich die Natur zur Bildung der anorganischen Verbindungen, der Mineralien, Gesteine u. s. w. alle Elemente benutzt hat, verwendet sie zur Bildung der organischen Verbindungen nur einige Elemente. Kein einziges Metall findet sich in den organischen Verbindungen, welche der Organismus der Pflanzen und der Thiere bereitet, und auch von den nichtmetallischen Elementen kommen keineswegs alle darin vor. Der Organismus verwendet nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor zur Bildung organischer Verbindungen; aus zweien, dreien oder mehreren von diesen Elementen bestehen alle organischen Verbindungen, welche er enthält. Während daher die Manchfaltigkeit der anorganischen Verbindungen vorzüglich in der Verschiedenartigkeit der Elemente begründet ist, die darin vorkommen, ist die Manchfaltigkeit der in den Pflanzen und Thieren gebildeten organischen Verbindungen vorzüglich in dem verschiedenen Verhältnisse begründet, in welchem sich einige wenige Elemente darin finden. Viele Elemente, in wenigen Verhältnissen vereinigt, bilden die anorganischen Verbindungen; wenige Elemente, in vielen Verhältnissen vereinigt, bilden die organischen Verbindungen des Organismus. Die Chemie vermag aber organische Verbindungen, Umwandlungsprodukte, hervorzubringen, welche auch andere als die oben genannten Elemente, selbst Metalle enthalten.

Sehr charakteristisch für die organischen Verbindungen ist, dass in ihnen, ohne Ausnahme, das Element Kohlenstoff vorkommt, und wenn man einige wenige Kohlenstoffverbindungen abrechnet, so sind alle Kohlenstoffverbindungen organische Verbindungen. Man nennt deshalb die Chemie der organischen Verbindungen jetzt sehr oft die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Es ist oben erläutert worden, was man unter zusammengesetzten Radicalen zu verstehen habe, nämlich Verbindungen, zusammengesetzte Körper, welche die Rolle von Elementen, von einfachen Körpern spielen können. In den organischen Verbindungen lassen sich nun solche zusammengesetzte Radicale denken; es giebt z. B. ausgezeichnete Gruppen von organischen Verbindungen, deren chemische Constitution der Constitution von anorganischen Verbindungen ganz ähnlich wird, wenn man annimmt, dass in denselben gewisse Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff die Rolle eines Metalls spielen, die Stelle eines Metalls einnehmen. Man redet daher von organischen Verbindungen als von Verbindungen der zusammengesetzten Radicale und von der Chemie der organischen Verbindungen, als von der Chemie der zusammengesetzten Radicale. Diese Definition der organischen Verbindungen setzt natürlich voraus, dass man in den anorganischen Verbindungen keine zusammengesetzten Radicale enthalten glaubt, sie wird unstatthaft, sobald dies geschieht.

Man beginnt das Studium der Chemie ganz zweckmässig mit dem Studium der anorganischen Verbindungen. Es ist ausserordentlich leicht, eine Uebersicht über diese Verbindungen zu geben und dabei die Benennung derselben zu verdeutlichen, so weit dies möglich ist ohne ihre quantitative Zusammensetzung zu kennen. Ich rufe dazu aus Früherem ins Gedächtniss zurück:

2*

Dass aus den Elementen erst einfachere Verbindungen entstehen, dass aber nicht alle Elemente gleich geneigt sind, wohl ausgesprochene Verbindungen mit einander einzugehen, sondern dass nur diejenigen Elemente entschiedene Neigung zur chemischen Vereinigung mit einander haben, welche ihrem chemischen Charakter nach verschieden sind, wie Oxygenoide und Metalle, Oxygenoide und Metalloide und manche Oxygenoide und Metalloide unter sich.

Dass aus den einfacheren Verbindungen zusammengesetztere sich bilden, dass aber wiederum nicht alle Verbindungen gleiche Neigung zeigen, entschiedene Verbindungen mit einander einzugehen, sondern dass nur diejenigen Verbindungen solche Verbindungen mit einander bilden, deren chemischer Charakter verschieden ist, wie z. B. Säuren und Basen.

Dass aus zusammengesetzteren Verbindungen noch zusammengesetztere entstehen und zwar ebenfalls aus den Verbindungen von verschiedenem chemischen Charakter.

Der Sauerstoff, eins der wichtigsten Elemente, bildet mit den Metallen theils Basen, theils Säuren, theils indifferente Verbindungen, mit den Nichtmetallen theils Säuren, theils indifferente Verbindungen. — Die Säuren werden auf die Weise benannt, dass man dem Namen des Elements, welches mit dem Sauerstoff zur Säure verbunden ist, das Wort Säure anhängt; z. B. Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure. — Die Basen nennt man Oxyde und Oxydule; z. B. Zinkoxyd, Quecksilberoxydul. — Die indifferenten Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen erhalten die Namen Suboxyde und Superoxyde; die indifferenten Verbindungen mit den Nichtmetallen werden bald Oxydule, bald Oxyde, bald Superoxyde genannt. Da, wie gesagt, der Sauerstoff nur mit den Metallen basische Oxyde bildet, so lassen die Worte Oxyd und Oxydul, wenn sie dem Namen eines nichtmetallischen Elements angehängt sind, den Gedanken an einen basischen Charakter der Verbindung nicht aufkommen. Kupferoxyd ist eine Base, Stickstoffoxyd ist indifferent.

Unter den Verbindungen, welche Schwefel und Selen mit den anderen Elementen bilden, zeigen sich ebenfalls den Säuren und Basen entsprechende Gegensätze, so wie indifferente Verbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels, welche als Säuren betrachtet werden, nennt man gewöhnlich Sulfide; z. B. Kohlenstoffsulfid; man giebt ihnen indess auch wohl Namen, welche unter Anwendung des Wortes Sulfo [1]), den Namen der Säuren des Sauerstoffs nachgebildet sind; sagt z. B. für Kohlenstoffsulfid Sulfokohlensäure. — Die Verbindungen von basischem Charakter werden Sulfurete genannt, so auch die indifferenten Verbindungen, z. B. Natriumsulfuret. — Für die Benennung der Verbindungen des Selens gilt dasselbe; man hat Selenide und Seleniete.

Weil die drei Elemente: Sauerstoff, Schwefel und Selen Basen und Säuren bilden, so umfasst man sie gemeinschaftlich mit dem Namen Amphigene. Die Basen und Säuren, welche der Sauerstoff bildet, heissen Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren; die Basen und Säuren, welche der Schwefel bildet, heissen Sulfobasen und Sulfosäuren; die, welche das

[1]) Das Wort vom lateinischen Worte *sulfur*, Schwefel, gebildet.

Selen giebt: Selenobasen und Selenosäuren. Berzelius zählte auch noch das Tellur zu den Amphigenen.

Aus der Vereinigung der Basen und Säuren entstehen die Salze, welche man Amphidsalze nennt. Es ist bemerkenswerth, dass sich nur Basen und Säuren derselben Art mit einander vereinigen, Sauerstoffbasen mit Sauerstoffsäuren, Sulfobasen mit Sulfosäuren u. s. w. Danach unterscheidet man Sauerstoffsalze, Sulfosalze, Selenosalze. — Die Namen der Sauerstoffsalze bildet man auf die Weise, dass man aus dem Namen der Säure ein Adjectivum macht und dies dem Namen der Base vorsetzt; z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, antimonsaures Natriumoxyd. Man benutzt indess für die Benennung der Sauerstoffsalze nicht selten auch eine aus den romanischen Sprachen abgeleitete Benennungsweise, nennt die Schwefelsäure-Salze Sulfate, die Kohlensäure-Salze Carbonate, die Antimonsäure-Salze Antimoniate. Schwefelsaures Kupferoxyd heisst dann Kupferoxydsulfat; antimonsaures Natriumoxyd heisst Natriumoxydantimoniat. — Ganz ähnlich den Sauerstoffsalzen benennt man die Sulfosalze und Selenosalze. Man hat Sulfokohlensäure-Salze oder Sulfocarbonate, Sulfantimonsäure-Salze oder Sulfantimoniate u. s. w. Die Verbindung von Antimonsulfid oder Sulfantimonsäure, mit Natriumsulfuret, heisst Natriumsulfoantimoniat (richtiger Natriumsulfuretsulfoantimoniat) oder sulfantimonsaures Natrium (sulfuret).

Die Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren vereinigen sich auch mit Wasser; man nennt diese Verbindungen Hydrate[1]), z. B. Kupferoxydhydrat, Schwefelsäurehydrat. Wenn die Basen und Säuren bei Gegenwart von Wasser dargestellt oder abgeschieden werden, so haben sie begreiflich Gelegenheit, sich mit Wasser zu verbinden und thun dies fast immer. Streng genommen sind die Hydrate der Säuren, Salze der Säuren, in denen das Wasser als Base fungirt, die Hydrate der Basen, Salze der Basen, in denen das Wasser als Säure auftritt. Das Wasser ist aber in denselben eine so schwache Base und Säure, dass es andern Basen und Säuren gegenüber so gut wie nicht vorhanden ist; man beachtet es deshalb so wenig, dass man die Hydrate meistens schlechthin Basen und Säuren nennt. Einige Chemiker nennen sogar nur die Hydrate der Säuren, Säuren, sie betrachten die wasserfreien Säuren, die sogenannten Anhydride gar nicht als Säuren.

Aus der Vereinigung der Amphidsalze unter einander entstehen Doppelsalze und zwar vereinigen sich vorzugsweise die Salze mit einander, welche ein und dieselbe Säure enthalten, so dass die Doppelsalze zwar aus zwei Basen aber nur einer Säure bestehen. Man benennt sie, indem man das aus dem Namen der Säure gebildete Adjectivum beiden Basen vorsetzt; z. B. schwefelsaures Kaliumoxyd-Zinkoxyd.

Chlor, Brom, Jod und Fluor bilden mit den Metallen Verbindungen, welche in ihren äusseren Eigenschaften oft grosse Aehnlichkeiten mit den Amphidsalzen haben. Das Kochsalz ist eine solche Verbindung. Berzelius betrachtete deshalb diese Verbindungen ebenfalls als Salze, unterschied sie als Haloidsalze von den Amphidsalzen und gab den vier Elementen den Namen Salzbilder oder Halogene. Man nennt die Haloidsalze: Chlorüre und Chloride, Jodüre und Jodide u. s. w., z. B. Natriumchlorid, Quecksilberbromür, Eisenfluorid.

[1]) Vom griechischen Worte ὕδωρ, Wasser.

Die Verbindungen des Chlors, Broms u.s.w. mit den Nichtmetallen haben die Eigenschaften von Salzen nicht, müssen eher als Säuren betrachtet werden und auch unter den Verbindungen dieser Elemente mit den Metallen, also unter den Haloidsalzen, kommen so entschiedene Gegensätze vor, dass man von einem sauren und basischen Charakter derselben eben so gut reden kann, wie bei den Schwefelverbindungen. Man hat dann, wie Sulfobasen und Sulfosäuren, so Chlorobasen, Fluosäuren u. s. w.

Aus der Vereinigung der Haloidsalze unter einander entstehen Doppelsalze, Doppel-Haloidsalze. Wiederum vereinigen sich diejenigen Haloidsalze mit einander, welche dasselbe Halogen enthalten (Kalium-Cadmiumchlorid).

Theilt man die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods und Fluors mit den Metallen, in saure und basische, giebt man also die Classe der Haloidsalze auf, so werden begreiflich die Doppel-Haloidsalze zu einfachen Amphidsalzen, und es giebt dann nur diese eine Classe von Salzen. Man kann indess auch, umgekehrt, alle Amphidsalze als Haloidsalze betrachten, als Verbindungen der Metalle mit zusammengesetzten, den Halogenen ähnlichen Radicalen. Man kann z. B. sagen, dass beim Zusammenbringen einer Sauerstoffbase mit einer Sauerstoffsäure, der Sauerstoff der Base mit der letzteren sich zu einem zusammengesetzten Radicale vereinigt, welches sich mit dem Metalle verbindet. Erst später kann davon ausführlicher und verständlicher geredet werden.

Sehr viele Salze jeder Art, und Doppelsalze jeder Art, verbinden sich mit Wasser; die Salze werden dann wasserhaltige Salze genannt, im Gegensatz zu wasserfreien Salzen. Krystallisirte Salze namentlich enthalten oft eine bedeutende Menge von Wasser; das Wasser heisst Krystallwasser.

Mit Wasserstoff bilden Chlor, Brom, Jod und Fluor, also die Halogene, eine besondere Classe von Säuren, denen man den Namen Wasserstoffsäuren gegeben hat. Sie werden benannt, indem man das Wort Säure dem Namen der beiden Elemente anhängt; z. B. Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure.

Von den Sauerstoffsäuren unterscheiden sich die Wasserstoffsäuren dadurch, dass sie sich nicht unmittelbar mit den Sauerstoffbasen zu Salzen vereinigen; sie geben aber damit Salze, nämlich Haloidsalze, indem das Metall der Base und das Halogen der Säure zu einem solchen Salze zusammentreten, während gleichzeitig der Sauerstoff der Base und der Wasserstoff der Säure sich zu Wasser vereinigen:

Metall + Sauerstoff	geben:	Metall + Halogen
Wasserstoff + Halogen		Wasserstoff + Sauerstoff.

Die Verbindungen, welche die übrigen nichtmetallischen Elemente, also Stickstoff, Phosphor, Kiesel, Bor, Kohlenstoff und der Wasserstoff, mit den Metallen oder unter einander bilden, lassen sich weder als Säuren oder Basen noch als Salze betrachten; sie gelten deshalb als indifferente Verbindungen. — Man nennt diese Verbindungen resp. Nitrete, Phosphorete, Silicete, Borete, Carbonete (oder Carburete), wendet indess für dieselben häufiger eine Benennungsweise an, die auch für alle übrigen Verbindungen, mit alleiniger Ausnahme der Sauerstoffverbindungen, gebraucht wird. Man benennt nämlich die Verbindungen ganz einfach durch Nebeneinanderstellen der Namen der Bestandtheile, wobei man

den Namen des negativeren Elements stets dem des positiveren voranstellt. Phosphorwasserstoff, Kieselwasserstoff, Stickstoffquecksilber, Kohlenstoffeisen u. s. w. drücken die Zusammensetzung der Verbindungen deutlich aus. Eben so sind Schwefeleisen, Schwefelzink, Chlornatrium, Jodkalium vollkommen verständlich.

Man wird aus dieser Uebersicht der anorganischen Verbindungen die Richtigkeit der früheren Bemerkung erkennen, dass man sich beim Eintritt in die Chemie die Zusammensetzung der verschiedenen Körper gewöhnlich viel complicirter denkt, als sie wirklich ist. Sie ist in der That höchst einfach. Die grosse Zahl der anorganischen Basen und Säuren, die Haloidsalze, die indifferenten Verbindungen bestehen nur aus zwei Elementen; die Amphidsalze und Doppel-Haloidsalze meistens nur aus drei Elementen, wenn wasserhaltig, aus vier Elementen; die Doppel-Amphidsalze, die complicirteste Classe der Verbindungen, enthalten meistens vier Elemente, wenn sie wasserhaltig sind, fünf Elemente.

Man erkennt ferner, dass man sich jede anorganische Verbindung als aus zwei Factoren zusammengesetzt denken kann. Die Doppel-Amphidsalze bestehen aus zwei Amphidsalzen; die Amphidsalze bestehen aus einer Säure und einer Base; die Basen und Säuren bestehen aus zwei Elementen. Es ergiebt sich hieraus von selbst, was man unter näheren und entfernteren Bestandtheilen einer Verbindung versteht. Säure und Base sind die näheren Bestandtheile eines Amphidsalzes; die Elemente sind die entfernteren Bestandtheile. Es ergiebt sich ferner hieraus, was man unter Verbindungen höherer und niederer Ordnung versteht. Die aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen, also die Basen, die Säuren, die indifferenten Verbindungen, die Haloidsalze, sind Verbindungen erster Ordnung; die Amphidsalze sind Verbindungen zweiter Ordnung; sie bestehen aus zwei Verbindungen erster Ordnung; die Doppel-Amphidsalze sind Verbindungen dritter Ordnung; man denkt sich dieselben aus zwei Verbindungen zweiter Ordnung entstanden.

Diese Ansicht von der Zusammensetzung der Verbindungen ist also eine sogenannte dualistische; wir nehmen an, dass chemisch differente Körper einander ebenso anziehen wie die ungleichnamigen Pole des Magneten, und wie Körper, welche mit ungleichnamiger (positiver und negativer) Elektricität begabt sind. Der Act der chemischen Vereinigung ist der Act der Ausgleichung der chemischen Differenz, entsprechend der Ausgleichung der magnetischen und elektrischen Differenz. In der That redet man bei chemischen Verbindungen von einem positiven und einem negativen Bestandtheile derselben, wie später besprochen werden wird. Dass man nicht durchaus nöthig hat, dieser Ansicht von der dualistischen Zusammensetzung der zusammengesetzten Körper zu huldigen, ist wohl überflüssig zu bemerken; man kann sich begreiflich begnügen, jede Verbindung als eine Gruppe der Elemente zu denken, aus denen sie besteht. Nach der dualistischen Ansicht sagen wir: der wasserfreie Kupfervitriol besteht aus Kupferoxyd und Schwefelsäure; man kann aber auch sagen, der Kupfervitriol bestehe aus Kupfer, Schwefel und Sauerstoff.

Der dualistischen Ansicht von der Zusammensetzung der Verbindungen entspricht auch die oben in ihren Grundzügen erläuterte Benennungsweise der Verbindungen, die chemische Nomenclatur. Sie ist eine sogenannte rationelle Benennungsweise; man will durch den Namen nicht allein

die Zusammensetzung, sondern auch den chemischen Charakter der Verbindungen ausdrücken; sie erleichtert deshalb das Verständniss ganz ausserordentlich. Indem der Name Phosphorsäure ausgesprochen wird, sagt man, dass man eine Säure meine und dass diese Säure aus Phosphor und Sauerstoff bestehe. In dem Namen Quecksilberoxyd liegt es, dass die Verbindung aus Quecksilber und Sauerstoff zusammengesetzt ist und dass sie eine Base ist. Phosphorsaures Quecksilberoxyd ist ein Amphidsalz, das aus Quecksilberoxyd und Phosphorsäure besteht. Bleisulfuret oder Schwefelblei bezeichnet eine Verbindung von Blei und Schwefel u. s. w. Wenn von der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen gesprochen worden ist, wird nochmals auf die Nomenclatur zurückgekommen werden.

Ehe man eine begründete Ansicht von der Zusammensetzung der Constitution der chemischen Verbindungen hatte, wurden die Namen für die chemischen Körper von gewissen Eigenschaften der Körper, von der Abstammung, dem Vorkommen u. s. w. abgeleitet. In den älteren Zeiten hiess alles was salzig schmeckte, *Sal*; man hatte *Sal maris*, *Sal petrae*, *Sal armoniacum* u. s. w. Flüchtige Körper nannte man *Spiritus*; man hatte z. B. *Spiritus nitri*, *Spiritus vini*. Schwarze Körper wurden *Aethiopes* (Mohre) genannt u. s. w. Mit der besseren Erkenntniss der Zusammensetzung fing man an, nach chemischen Aehnlichkeiten Classen zu bilden. Man unterschied z. B. Säuren, Metallkalke, Erden, Alkalien. Wie die einzelnen Körper dieser Classen benannt wurden, ersieht man am besten aus einigen Beispielen. Salpetersäure hiess die Säure, welche aus Salpeter bereitet wird; sie führte auch den Namen Scheidewasser, weil sie zum Scheiden des Goldes vom Silber dient. Essigsäure ist die Säure des Essigs, Citronensäure die Säure der Citronen, Ameisensäure die Säure der Ameisen. Schwererde wurde eine Erde genannt, die in dem Minerale Schwerspath enthalten ist; vegetabilisches Alkali war das Alkali aus Pflanzen. Zinnkalk, Bleikalk hiessen die erdigen Massen, in welche sich das Zinn und Blei beim Erhitzen an der Luft verwandeln. Weinstein ist das Salz, was sich aus dem jungen Weine beim Lagern in den Fässern ansetzt. Glaubersalz hat seinen Namen von dem Arzte erhalten, der es zuerst darstellte. Die Salze der Schwefelsäure mit den Metallkalken nannte man Vitriole, z. B. Kupfervitriol, Eisenvitriol. Konnte man einen Körper nicht in eine der Classen einreihen, die man gebildet hatte, so wurde er eben nach Eigenschaften, Herkunft u. s. w. benannt. Der Phosphor erhielt seinen Namen, der Lichtträger bedeutet, weil er im Dunkeln leuchtet; das Kobalt bekam seinen Namen von Kobold, Berggeist. Für viele schon in den ältesten Zeiten gekannte Körper kennt man begreiflich die Ableitung der Namen gar nicht.

Die jetzige Ansicht von den Elementen und Verbindungen wurde erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts von dem ausgezeichneten französischen Chemiker Lavoisier ausgesprochen und zur Geltung gebracht und von ihm wurde, im Verein mit Morveau, Berthollet und Fourcroy, die oben erläuterte Nomenclatur entworfen, welche später Berzelius noch ausbildete. Dass man indess für viele Verbindungen noch die älteren empirischen Namen gebraucht, die Namen, welche sie führten, ehe ihre chemische Zusammensetzung bekannt war, kann nicht auffallen. Es gilt

dies besonders von denjenigen Verbindungen, welche im gewöhnlichen Leben und in den Gewerben seit lange benutzt werden. Salpetersäure, Salzsäure, Alaun, Zinnsalz, Kochsalz, Kalk sind solche Namen, aus denen sich die Zusammensetzung nicht ergiebt. Da es eben die bekanntesten, am häufigsten zu erwähnenden Körper sind, denen man die empirischen, älteren Namen gelassen hat, so kann der in die Wissenschaft Eintretende nicht umbin, die Zusammensetzung dieser Körper möglichst bald kennen zu lernen, damit er im Stande ist, mit dem Namen den richtigen chemischen Begriff zu verbinden. Man muss wissen, dass das Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, also Wasserstoffoxyd ist, dass die Salpetersäure eine Säure des Stickstoffs ist, dass das Kochsalz Chlornatrium, der Kalk Calciumoxyd, das Natron Natriumoxyd, das Kali Kaliumoxyd ist. Es wäre lächerlich, die älteren Namen in allen Fällen verdrängen zu wollen, z. B. dahin zu streben, dass man allgemein sagte, ich bitte um ein Glas Wasserstoffoxyd, oder dass man sagte, es fehlt der Suppe an Chlornatrium, anstatt die Suppe ist zu wenig gesalzen.

Denjenigen der seit den ältesten Zeiten bekannten Körper, welche wir jetzt als Elemente erkannt haben, wie dem Schwefel, Phosphor, Eisen, Gold, Silber u. s. w., hat man ebenfalls die älteren Namen gelassen und auch die später, nach Lavoisier, entdeckten Elemente haben empirische Namen erhalten, Namen, die von ihrem Vorkommen, von gewissen Eigenschaften oder von anderen Dingen abgeleitet sind. — Lavoisier gab einem Elemente den Namen *Oxygène*, weil er glaubte, dass dasselbe das säurende Element sei; im Deutschen hat man diesen Namen durch Sauerstoff wiedergegeben. — *Hydrogène* wurde von Lavoisier ein Element genannt, weil es einen Bestandtheil des Wassers ausmacht; sein deutscher Name ist Wasserstoff. — Den Namen *Azot* erhielt ein Element — es ist, wie Sauerstoff und Wasserstoff, gasförmig — weil thierisches Leben in dem Gase unmöglich ist; es wird bei uns Stickstoff genannt. — Vauquelin nannte ein im Jahre 1790 entdecktes Metall Chrom, weil es prächtig gefärbte Verbindungen bildet. Klaproth gab einem von ihm entdeckten Metalle den Namen Uran, weil seine Entdeckung mit der Entdeckung des Planeten Uranus zusammenfiel. Die Metalle Kalium, Barium, Aluminium erhielten ihre Namen, weil sie aus den unter den Namen Kali, Baryt und Alaunerde bekannten Körpern abgeschieden werden. Das Chlor wurde nach der grünlichgelben Farbe des Gases, das Jod nach der violetten Farbe seines Dampfes benannt. Die neuerlichst entdeckten Metalle, Rubidium und Caesium, sind nach rothen und blauen Linien benannt worden, welche das Spectrum einer Flamme zeigt, in das man Verbindungen derselben bringt.

Da die Verbindungen, welche wir zusammengesetzte Radicale nennen, — über deren Zusammensetzung lässt sich nichts Allgemeines sagen — die Rolle von Elementen spielen, so erhalten dieselben auch Namen, welche den Namen der Elemente ähnlich gebildet sind. Das oben, Seite 17 erwähnte, aus Wasserstoff und Stickstoff bestehende zusammengesetzte Radical wird Ammonium genannt; das an demselben Orte erwähnte, aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzte Radical wird nicht Stickstoffkohlenstoff genannt, sondern heisst Cyan.

Die erläuterte rationelle Nomenclatur für die Verbindungen wurde ursprünglich nur für die anorganischen Verbindungen entworfen, da man zur

Zeit, wo sie entworfen wurde, von der Zusammensetzung, von der Constitution der organischen Verbindungen so gut wie nichts wusste. Lässt sich die Constitution einer organischen Verbindung mit der Constitution einer anorganischen vergleichen, so erhält die organische Verbindung einen dem Namen der anorganischen entsprechenden Namen. Kann man sich z. B. eine organische Verbindung als die Verbindung eines zusammengesetzten Radicals denken, so kann sie wie eine anorganische Verbindung benannt werden, indem man den Namen des Radicals an die Stelle des betreffenden Elementes setzt (Chlorkalium; Cyankalium). Für recht viele organische Verbindungen ist aber ein Vergleich ihrer Constitution mit anorganischen Verbindungen noch ganz unmöglich, deshalb ist man hier durchaus genöthigt, empirische Namen zu gebrauchen, Namen, welche die Körper entweder seit langer Zeit führen oder welche man von charakteristischen Eigenschaften, Abstammung u. s. w. herleitet. Zucker, Stärkemehl, Eiweiss sind alt bekannte Namen, für welche man noch keine rationelleren zu setzen vermag. Die Säure der Citronen wird noch immer Citronensäure, die Säure des Essigs Essigsäure genannt; Harnsäure ist eine Säure, die im Harne vorkommt. In manchen Gruppen von organischen Verbindungen hat man den einzelnen Verbindungen Namen mit gleicher Endung gegeben. So bezeichnet z. B. die Endung in eine organische Base, z. B. Chinin die organische Base der Chinarinde, Strychnin eine bekannte höchst giftige organische Base aus dem Samen von *Strychnos nux vomica*; Nicotin die Base des Tabaks (*Nicotiana*).

Die Oberfläche der Erde wird fast nur von Verbindungen gebildet, in denen das chemische Vereinigungsstreben so gut wie erloschen ist; Elemente und mit kräftigem Vereinigungsstreben begabte Verbindungen können sich, wie leicht zu ermessen, nicht wohl finden, da Gelegenheit genug zur Befriedigung des Vereinigungsstrebens vorhanden war. Es leuchtet daher ein, dass fast nur Veränderungen des Orts, der Form, des Zustandes, also nur physikalische Veränderungen statt haben könnten, wenn einmal entstandene chemische Verbindungen nicht wieder zerlegbar wären. Dem ist aber nicht so; jede chemische Verbindung kann zerlegt werden, und die zahllosen Umwandlungen der Körper, welche wir fortwährend zu beobachten Gelegenheit haben, bestehen fast immer in Zersetzungen der Körper. Mineralien verwittern, Metalle werden aus ihren Erzen ausgeschmolzen, Holz verbrennt, Pflanzenstoffe und Thierstoffe verwesen u. s. w., das alles sind Processe der Zersetzung chemischer Verbindungen.

Bei den Zersetzungen der Verbindungen werden nun entweder die Bestandtheile, welche in einer Verbindung enthalten sind, ausgeschieden, oder aber, es entstehen neue Verbindungen, die nicht als Bestandtheile in der zersetzten Verbindung enthalten waren, indem sich die Elemente nur anders gruppiren. In jenem Falle nennt man wohl die abgeschiedenen Körper Educte, in diesem Falle, Producte. Das Leuchtgas, was man in den Gasanstalten aus Steinkohlen gewinnt, ist nicht in den Steinkohlen enthalten, wird nicht daraus abgeschieden, sondern entsteht aus den Elementen der Steinkohle, ist also ein Product. Es ist bemerkenswerth, dass ein Körper, wenn er aus einer Verbindung abgeschieden wird, im *statu nascendi*, wie man sagt, die grösste Neigung hat, wiederum eine Verbindung einzugehen.

Welche Mittel zur Zersetzung von Verbindungen stehen der Chemie zu Gebote? Recht viele und ausserordentlich verschiedene; wir wollen sie in dem Folgenden betrachten. Es wird sich dabei oft Gelegenheit finden, darauf hinzuweisen, dass die Mittel zur Zersetzung auch oft die Mittel zur Vereinigung sind, und dass bei Zersetzungen oft auch Verbindungen entstehen.

Eine hohe Temperatur zersetzt sehr häufig chemische Verbindungen, ja es ist wohl anzunehmen, dass bei hinreichend hoher Temperatur jede chemische Verbindung zerlegt werde. Das Bestehen einer chemischen Verbindung ist also an eine gewisse Temperatur geknüpft, wird diese überschritten, so zerfällt die Verbindung und natürlich kann daher keine chemische Verbindung bei einer Temperatur entstehen, bei welcher sie nicht bestehen kann. Die Höhe der Zersetzungstemperatur ist ausserordentlich verschieden; manche Verbindungen erfordern den höchsten Hitzegrad, um zersetzt zu werden, bei anderen reicht zur Zersetzung die nicht wahrnehmbare Wärme aus, welche durch Druck, Reibung, Erschütterung hervorgebracht wird.

Ein Beispiel von einer durch Hitze bewirkten Zersetzung haben wir oben, Seite 8, kennen gelernt; der rothe Körper, Quecksilberoxyd genannt, zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff. Das Quecksilber ist als solches leicht erkennbar, es sammelt sich in dem Schälchen an; der Sauerstoff entzieht sich gewöhnlicher Beobachtung, weil er unsichtbar, gasförmig, luftförmig ist, in die Luft entweicht. Hält man ein glimmendes Hölzchen in den Hals der Retorte, während die Zersetzung ausgeführt wird, so entzündet sich dasselbe, ein Beweis, dass sich in der Retorte eine Luft entwickelt, die verschieden ist von der gewöhnlichen Luft. — Das Brennen des Kalks ist ebenfalls eine durch Hitze bewirkte Zersetzung; der Kalkstein ist eine Verbindung des Kalks mit einer Säure, der Kohlensäure; beim Kalkbrennen, das ist beim Glühen des Kalksteins, wird diese Säure ausgetrieben, der Kalk bleibt zurück. — Alle organischen Verbindungen werden bei mässiger Glühhitze zersetzt, weil dann die Elemente, aus denen sie bestehen, ausserordentliche Neigung haben, sich zu einfacheren Verbindungen zu gruppiren.

Es mag erinnert werden, dass die Wärme sehr oft die chemische Vereinigung veranlasst (Seite 14), und es mag hervorgehoben werden, dass die Temperaturen, bei denen eine chemische Verbindung entsteht und zersetzt wird, bisweilen nicht weit von einander liegen. Quecksilber verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff, wohl aber, wenn es auf etwa 300° C. erhitzt wird; bei höherer Temperatur wird die Verbindung aber wieder zerlegt, wie wir wissen.

Die Elektricität, die sogenannte galvanische Elektricität, ist das kräftigste Mittel zur Zersetzung chemischer Verbindungen; es giebt wohl keine Verbindung, welche der zerlegenden Wirkung derselben Widerstand zu leisten vermöchte. Bringt man eine aus zwei Elementen bestehende Verbindung auf geeignete Weise zwischen die Pole einer galvanischen Batterie, z. B. einer Bunsen'schen Kohlenbatterie oder einer Daniell'schen, so erfolgt Zersetzung; das eine Element tritt am positiven Pole (der Anode), das andere am negativen Pole (der Kathode, dem Zinkpole) auf. Wasser z. B. wird auf diese Weise in die beiden gasförmigen Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, aus denen es besteht und es tritt dabei

der Sauerstoff an dem positiven Pole, der Wasserstoff an dem negativen Pole auf. Verbindungen der Metalle mit Chlor, in flüssigem, nämlich geschmolzenem oder gelöstem Zustande zwischen die Pole gebracht, geben am negativen Pole Metall, am positiven Chlor.

In Rücksicht darauf, dass ungleichnamige Elektricitäten sich anziehen, darf man sagen, dass das Element, welches bei der Zersetzung an den positiven Pol geht, die entgegengesetzte Elektricität zeigt, also negativ elektrisch ist, das Element, welches am negativen Pole abgeschieden wird, positiv elektrisch ist. Daher kommt es, dass man von positiven und negativen Elementen einer Verbindung spricht. In allen Verbindungen der Metalle mit Oxygenoiden ist das Metall der positive Bestandtheil, das Oxygenoid der negative, weil das Metall bei der Zersetzung dieser Verbindungen durch die galvanische Batterie, stets am negativen Pole auftritt. Eben so sind die Oxygenoide den Metalloiden gegenüber negativ. Da übrigens alle aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen auf angegebene Weise zerlegt werden, so ist es klar, dass es nur ein Element geben kann, welches stets an den negativen Pol geht, und nur eins, welches stets an den positiven Pol geht, dass alle anderen Elemente bald an diesem, bald an jenem Pole auftreten, je nachdem sie mit dem einen oder anderen Elemente verbunden sind. In den Verbindungen, welche der Schwefel mit den Metallen eingeht, ist z. B. der Schwefel der negative Bestandtheil, in den Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff ist der Schwefel aber der positive Bestandtheil. Man hat so eine elektrische Reihe aus den Elementen zu bilden versucht; sie ist ohne erhebliche Bedeutung für die praktische Chemie.

Die Verbindungen der Metalle mit zusammengesetzten Radicalen werden auf ähnliche Weise durch die galvanische Elektricität zerlegt, wie die Verbindungen derselben mit einfachen Radicalen, mit Elementen; das Metall wird am negativen Pole abgeschieden. Ueber die Zerlegung der zusammengesetzteren Verbindungen lässt sich Allgemeines kaum sagen, etwa das nur, dass diejenigen Bestandtheile solcher Verbindungen zunächst zerlegt werden, welche durch die galvanische Elektricität am leichtesten zersetzbar sind. Sauerstoffsalze geben, wie die Haloidsalze, am negativen Pole Metall; am positiven Pole tritt die Säure zugleich mit dem Sauerstoff der Base auf, was die Ansicht unterstützt, dass die Constitution der Amphidsalze der Constitution der Haloidsalze analog ist (siehe oben). Wie wichtig die Zerlegung der chemischen Verbindungen durch die galvanische Elektricität ist, geht daraus hervor, dass die galvanische Vergoldung, Versilberung, die Galvanoplastik darauf beruhen. Noch mag gesagt sein, dass, wenn in Lösungen mancher chemischer Verbindungen gleichzeitig das Wasser und die Verbindungen zerlegt werden, der am positiven Pole aus dem Wasser ausgeschiedene Sauerstoff sich mit dem an diesem Pole abgeschiedenen Substanzen verbinden kann, und dass überhaupt, in Folge sogenannter secundärer Wirkungen, die abgeschiedenen Stoffe bisweilen neue Verbindungen eingehen können.

Das Verhalten der chemischen Verbindungen zwischen den Polen der galvanischen Batterie, nach welchem die Verbindungen als aus einem positiven und einem negativen Bestandtheile bestehend erscheinen, hat zu der elektrochemischen Theorie geführt, zu der Ansicht, dass die elektrische Anziehung die Grundursache der chemischen Vereinigung der Körper sei. Die chemische Vereinigung zweier Körper besteht danach in der elek-

trischen Anziehung der kleinsten Theile der Körper, sie ist die Folge des elektrischen Gegensatzes derselben, die Annahme einer besondern chemischen Anziehungskraft ist überflüssig. Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass zwischen elektrischer Anziehung und chemischer Anziehung ausserordentliche Aehnlichkeit stattfindet. Wir theilen zwar die Elemente und die Verbindungen nach der Verschiedenheit des chemischen Charakters in Classen und Gruppen, um die Uebersicht zu erleichtern, aber es ist genugsam hervorgehoben worden, dass sich scharfe Grenzen nicht ziehen lassen, dass der chemische Charakter eben so wenig etwas Absolutes ist, als die elektrische Beschaffenheit. Der chemische Charakter eines Körpers ist verschieden, je nachdem der Körper mit diesem oder jenem andern Körper zusammentrifft, wie der elektrische Charakter eines Körpers verschieden ist, je nachdem der Körper mit diesem oder jenem andern Körper in Berührung kommt. Ein Körper kann einer entschiedenen Säure gegenüber als Base, einer entschiedenen Base gegenüber als Säure auftreten, und absolut indifferente Körper giebt es nicht (Seite 16). Es ist wohl überflüssig, zu bemerken, dass die elektrochemische Theorie das Bestehen jeder chemischen Verbindung aus zwei Factoren, einem positiven und einem negativen, durchaus fordert.

Ein ausgezeichnetes Mittel zur Zersetzung chemischer Verbindungen bietet die verschiedene Stärke des Vereinigungsstrebens der Körper dar. Wir wissen aus Früherem, dass die Körper (Elemente und Verbindungen) nicht gleiche Neigung haben, sich mit einander chemisch zu verbinden, dass vorzugsweise die zu verschiedenen Gruppen gehörenden Körper Verbindungen mit einander eingehen, z. B. Oxygenoide mit Metallen, Säuren mit Basen. Ebenso ist nun aber auch das Vereinigungsstreben bei den einzelnen Körpern der Gruppen verschieden gross, z. B. das Vereinigungsstreben zwischen einem gewissen Oxygenoide und einem gewissen Metalle grösser als zwischen demselben Oxygenoide und einem anderen Metalle, oder das Vereinigungsstreben zwischen einer bestimmten Säure und einer bestimmten Base schwächer, als zwischen derselben Säure und einer anderen Base. Bringt man nun zu einer Verbindung zweier Körper, sie mag $A + B$ bezeichnet werden, einen dritten Körper, D, so wird keine Zersetzung der Verbindung $A + B$ erfolgen, wenn das Vereinigungsstreben zwischen A und B grösser ist, als zwischen A und D oder B und D. Ist aber z. B. das Vereinigungsstreben zwischen A und D grösser als zwischen A und B, so wird A das B verlassen und sich mit D verbinden, das B wird gleichsam durch D aus seiner Verbindung mit A abgeschieden, ausgetrieben, deplacirt, es wird frei, wie man sagt:

$$\begin{matrix} A + B \\ D \end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix} A + D \\ B \end{matrix}$$

Das D tritt, wie man sieht, an die Stelle von B, es wird dem B substituirt, und man nennt deshalb eine auf solche Weise bewirkte Zersetzung einer Verbindung, eine Zersetzung durch Substitution. Die früheren Chemiker nannten solche Zerlegungen, Zerlegungen durch einfache Wahlverwandtschaft; das A kann in unserm Falle gleichsam wählen, ob es mit B verbunden bleiben oder sich mit D verbinden will.

Ganz ähnlich ist natürlich die Zerlegung, wenn B und D ein stär-

keres Vereinigungsstreben zu einander haben, als B und A; es entsteht eine Verbindung von B und D, das A wird frei, wird ausgeschieden:

$$\begin{matrix} A + B \\ D \end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix} D + B. \\ A \end{matrix}$$

Beispiele werden die Sache noch mehr verdeutlichen. Erhitzt man Zinnober, der, wie wir wissen, eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel ist, in dem kleinen, Fig. 1, Seite 8 abgebildeten Glasapparate, so bleibt derselbe unverändert Zinnober, weil die Verbindung der beiden Elemente durch Erhitzen nicht aufgehoben wird. Vermischt man aber den Zinnober mit Eisenfeilspähnen (etwa mit dem dritten Theile seines Gewichts) und erhitzt man dies Gemisch in der kleinen Retorte, so fliesst metallisches Quecksilber in Tropfen in das Schälchen, ein Beweis, dass der Zinnober zerlegt wird, das Quecksilber aus demselben abgeschieden, in Freiheit gesetzt wird. Da nämlich das Vereinigungsstreben zwischen Eisen und Schwefel grösser ist, als zwischen Quecksilber und Schwefel, so verlässt der Schwefel das Quecksilber und verbindet sich mit dem Eisen; die Verbindung bleibt in der Retorte zurück, das freigewordene Quecksilber verdampft bei der hohen Temperatur und die Dämpfe verdichten sich im Halse der Retorte:

Eisen Quecksilber + Schwefel	geben:	Quecksilber Eisen + Schwefel.

Stellt man in die Lösung eines Silbersalzes, z. B. des bekannten Höllensteins, der salpetersaures Silberoxyd ist, einen Kupferstab oder ein Streifen Kupferblech, so wird alles Silber des Silbersalzes abgeschieden und Kupfer tritt an die Stelle des Silbers, es entsteht ein Kupfersalz (salpetersaures Kupferoxyd):

(Silber + Sauerstoff) + Säure Kupfer	geben:	(Kupfer + Sauerstoff) + Säure Silber

Die Abscheidung oder, wie man sagt, die Ausfällung des Silbers erfolgt, weil Kupfer und Sauerstoff ein stärkeres Vereinigungsstreben zu einander haben, als Silber und Sauerstoff. Früher sagte man, das Kupfer hat zum Sauerstoff eine stärkere Verwandtschaft als das Silber. Da die Lösung des Silbersalzes farblos ist, die Lösung des Kupfersalzes aber blau, so entsteht aus der farblosen Flüssigkeit allmälig eine blaue Flüssigkeit.

Stellt man in die Lösung eines Kupfersalzes, z. B. des bekannten Kupfervitriols (schwefelsaures Kupferoxyd), einen blanken Eisenstab, so wird das Kupfer abgeschieden, gefällt, das Eisen tritt an seine Stelle [1]):

(Kupfer + Sauerstoff) + Säure Eisen	geben:	(Eisen + Sauerstoff) + Säure Kupfer

Da die entstehende Eisensalzlösung nur schwach grünlich gefärbt ist, so verliert die Flüssigkeit mit der Ausfällung des Kupfers die blaue Farbe.

Bei den eben beschriebenen Zersetzungen scheint es, als ob sich das Kupfer in Silber, das Eisen in Kupfer verwandle und in der That glaubte man dies früher; die älteren Chemiker sprachen von in der Natur vorkommenden Wässern, durch welche eingelegtes Eisen in Kupfer umgewandelt werde.

[1]) Aus Gründen, die für den Augenblick gleichgültig sind, setze man der Kupfersalzlösung ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu.

Mengt man Bleiglätte, welche eine Verbindung von Blei mit Sauerstoff (Bleioxyd) ist, mit $^1/_8$ Kohlenpulver und erhitzt man das Gemenge in einem Tiegel bis zum Schmelzen, so erhält man metallisches Blei. Der Kohlenstoff verbindet sich nämlich mit dem Sauerstoffe der Bleiglätte zu einer luftförmigen Verbindung, welche aus dem Tiegel entweicht, das abgeschiedene Blei schmilzt im Tiegel zusammen:

Kohlenstoff
Blei + Sauerstoff geben: Kohlenstoff + Sauerstoff
Blei.

Bringt man in einen Glascylinder, worin sich das gasförmige Element Chlor befindet, Fliesspapier, das mit erwärmtem Terpentinöl benetzt und, mehrfach übereinandergeschlagen, an einem hakenförmigen Drahte aufgehängt ist, so zeigt sich eine Feuererscheinung, der Cylinder beschlägt mit Russ und Russflocken steigen empor. Das Terpentinöl ist die Verbindung der beiden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff; diese Verbindung wird durch das Chlor zersetzt, weil das Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff ausserordentlich gross ist, der Kohlenstoff wird abgeschieden [1]).

Wasserstoff + Kohlenstoff
Chlor geben: Wasserstoff + Chlor
Kohlenstoff.

Die Luftart, welche das Moussiren des Champagners, des Bieres, des Selterser Wassers, das Aufbrausen des Brausepulvers mit Wasser veranlasst, ist eine luftförmige, gasförmige Säure, welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht und Kohlensäure genannt wird. Verbindet sich diese Säure mit Basen zu Salzen, so verliert sie den Gaszustand, so wird sie starr; macht man sie aber aus den Salzen wiederum frei, so tritt sie als Gas wieder auf. Die Kreide ist die Verbindung der Kohlensäure mit Kalk; wirft man ein Stück Kreide in mit Wasser verdünnte Salpetersäure [2]), so findet Aufbrausen, Gasentwickelung statt, indem die Kohlensäure von der Salpetersäure frei gemacht wird:

Salpetersäure
Kalk + Kohlensäure geben: Kohlensäure
Kalk + Salpetersäure.

Es ist klar, und doch, wie die Erfahrung zeigt, nicht überflüssig es auszusprechen, dass bei Zersetzungen der fraglichen Art, Körper von gleichem chemischen Charakter, also chemisch ähnliche Körper, einander vertreten. Der vertretende Körper muss ja im Stande sein, sich mit demselben Körper zu verbinden, mit welchem der zu vertretende Körper verbunden ist. Metalle vertreten Metalle, Oxygenoide treten an die Stelle anderer Oxygenoide, eine Säure nur kann die Stelle einer anderen Säure einnehmen, eine Base nur eine andere Base vertreten. Man pflegt diejenigen Körper, welche bei diesen Zersetzungen andere Körper verdrängen, indem sie deren Platz einnehmen, die stärkeren oder kräftigeren zu nennen. So sagt man:

[1]) Noch eleganter ist der Versuch, wenn man das schwere Kohlenwasserstoffgas mit dem doppelten Volumen Chlorgas mischt und an das Gemisch einen brennenden Wachsstock bringt. Man füllt über Wasser einen Cylinder zu $^2/_3$ mit Chlorgas, und lässt dann Kohlenwasserstoffgas in denselben treten bis er voll ist.

[2]) Man nehme keinen Anstoss daran, dass ich nicht Salpetersäurehydrat sage. Wer sehr difficil ist, mag hier Soda und weissen Sand (kohlensaures Natron und Kieselsäure) zusammenschmelzen.

Chlor ist ein kräftigeres Halogen als Jod, weil es das Jod aus allen Verbindungen abscheiden, frei machen, austreiben kann.

Zersetzungen durch Vertretung werden sehr oft ausgeführt; die Abscheidung von Körpern aus Verbindungen geschieht sehr gewöhnlich durch Vertretung, so z. B. die Abscheidung der Metalle aus ihren Erzen und man erkennt, dass die Zersetzung stets die Folge der Bildung einer neuen chemischen Verbindung ist, dass der Zersetzungsprocess stets von einem Vereinigungsprocesse begleitet ist.

Wenn der Körper, welcher durch einen andern Körper, aus einer Verbindung abgeschieden wird, sich mit diesem Körper ebenfalls verbinden kann, so verbindet er sich mit diesem, es entstehen also zwei neue Verbindungen, $A + B$ und D geben $A + D$ und $B + D$. Man kann dann natürlich sagen, die Zersetzung ist die Folge der Neigung beider Körper sich mit dem dritten Körper zu verbinden. Erhitzt man z. B. die Verbindung eines Metalls mit Schwefel in einem Strome Chlorgas, so verbindet sich das Metall mit Chlor und der deplacirte Schwefel ebenfalls:

$$\begin{matrix}\text{Metall} + \text{Schwefel} \\ \text{Chlor}\end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix}\text{Chlor} + \text{Schwefel} \\ \text{Metall} + \text{Chlor.}\end{matrix}$$

Aehnlich ist der Process, wenn Chlor, Brom, Jod, Schwefel auf Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff wirken.

Kommt zu einer Verbindung, sie mag wiederum $A + B$ heissen, nicht ein dritter Körper, D, allein, sondern eine Verbindung von D mit einem andern Körper, also z. B. eine Verbindung $C + D$, und ist das Vereinigungsstreben zwischen A und D grösser als zwischen A und B, so entsteht die neue Verbindung $A + D$, und die in Folge davon frei gewordenen Körper B und C vereinigen sich ebenfalls; es bilden sich daher zwei neue Verbindungen:

$$\begin{matrix}A + B \\ C + D\end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix}A + D \\ C + B\end{matrix}$$

Selbstverständlich kann die Zersetzung auch das Resultat des stärkeren Vereinigungsstrebens zwischen C und B sein, oder durch das Vereinigungsstreben zwischen diesen befördert werden. Man nennt solche Zersetzungen: Zersetzungen in Folge wechselseitiger Vertretung, wechselseitiger Substitution, kurz und bündig, Wechselzersetzungen oder Tauschzersetzungen. Es wechseln, tauschen dabei stets zwei Verbindungen ihre Bestandtheile gegenseitig aus. Früher hiessen Zersetzungen der fraglichen Art, Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft veranlasst, oder sich kreuzende Zersetzungen, weil man dieselben gewöhnlich auf folgende Weise veranschaulichte:

$$\begin{matrix}A + B \\ >\!< \\ C + D.\end{matrix}$$

Wechselzersetzungen kommen ausserordentlich häufig vor und sind eins der gewöhnlichsten Mittel zur Darstellung von Verbindungen. Leicht verständliche Beispiele lassen sich auch hier anführen.

Löst man z. B. 5 Theile der Verbindung von Kalium und Jod, welche Jodkalium genannt wird, und 4 Theile der Verbindung von Quecksilber

und Chlor, welche man Quecksilberchlorid nennt, jede für sich, in Wasser auf, so erhält man zwei farblose Lösungen, da beide Verbindungen ungefärbt sind. Giesst man die beiden Lösungen zusammen, so scheidet sich ein pulvriger Körper aus, der anfangs gelb ist, sehr bald aber prächtig scharlachroth wird. Dieser neue Körper ist die durch Wechselzersetzung entstandene Verbindung von Quecksilber und Jod; die zugleich entstandene Verbindung von Kalium und Chlor bleibt in der Flüssigkeit gelöst:

Kalium + Jod Quecksilber + Chlor	geben:	Kalium + Chlor Quecksilber + Jod.

Es vertauschen bei dem Processe Kalium und Quecksilber, oder Chlor und Jod die Plätze.

Vermischt man Lösungen der beiden Salze, welche Bleizucker (essigsaures Bleioxyd) und chromsaures Kali heissen, so fällt ein gelber unlöslicher Körper nieder, welcher chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) ist, und in der Flüssigkeit befindet sich essigsaures Kali:

Kali + Chromsäure Bleioxyd + Essigsäure	geben:	Kali + Essigsäure Bleioxyd + Chromsäure.

Giebt man zu der Lösung des Bleizuckers Schwefelsäurehydrat, das ist die Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser, so geht die Base des Bleisalzes an die Schwefelsäure und die Säure des Bleisalzes verbindet sich mit dem Wasser des Schwefelsäurehydrats zu Essigsäurehydrat:

Wasser + Schwefelsäure Bleioxyd + Essigsäure	geben:	Wasser + Essigsäure Bleioxyd + Schwefelsäure.

Die Verbindung des Bleioxyds mit der Schwefelsäure ist weiss, unlöslich, sie scheidet sich deshalb aus, fällt als weisses Pulver nieder; die Verbindung der Essigsäure mit dem Wasser bleibt gelöst, man sieht sie nicht, aber sie giebt sich durch ihren Geruch zu erkennen; die Flüssigkeit riecht nach Essigsäurehydrat. Aus zwei farblosen und geruchlosen Flüssigkeiten entsteht also eine milchicht trübe, nach Essig riechende Flüssigkeit.

Giebt man zu der Lösung des schon früher erwähnten Kupfervitriols, der, wie gesagt, ein aus der Base Kupferoxyd und aus Schwefelsäure bestehendes Salz ist, eine Lösung von Natronhydrat, der Verbindung der Base Natron mit Wasser, so verbindet sich das Natron mit der Schwefelsäure und das Kupferoxyd mit dem Wasser zu Kupferoxydhydrat:

Natron + Wasser Kupferoxyd + Schwefelsäure	geben:	Natron + Schwefelsäure Kupferoxyd + Wasser.

Auf gleiche Weise, wie durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf essigsaures Bleioxyd oder ein anderes Salz der Essigsäure, werden allgemein durch Einwirkung der Hydrate der stärkeren Säuren auf Salze der schwächeren Säuren, Hydrate dieser letzteren erhalten, und eben so durch Einwirkung der Hydrate der stärkeren Basen auf Salze der schwächeren Basen, Hydrate dieser letzteren Basen. Die Darstellung der Hydrate der Säuren und Basen, der wasserhaltigen Säuren und Basen, geschieht sehr oft auf diesem Wege.

In Rücksicht darauf, dass man die Hydrate der Säuren und Basen meistens schlechthin Säuren und Basen nennt, das Wasser darin gar nicht

beachtet (Seite 20), zählt man die Processe der Darstellung der Hydrate der Säuren und Basen oft auch den einfachen Substitutionsprocessen zu. Man sagt: die Schwefelsäure macht die Essigsäure frei, das Natron scheidet das Kupferoxyd ab:

Bleioxyd + Essigsäure Schwefelsäure	geben:	Bleioxyd + Schwefelsäure; Essigsäure
Kupferoxyd + Schwefelsäure Natron	geben:	Natron + Schwefelsäure Kupferoxyd.

Es drängt mehr und mehr, solche nicht ganz richtige Vorstellungen aufzugeben.

Substitutionszersetzungen und namentlich Wechselzersetzungen gehen immer mit bemerkenswerther Leichtigkeit vor sich, wenn die beiden Verbindungen in Lösungen zusammentreffen, und das Auftreten der neuen Verbindungen überrascht den Uneingeweihten ausserordentlich [1]).

Zersetzungen durch Vertretung und Wechselzersetzungen erfolgen auf beschriebene Weise nur vollständig, wenn der abgeschiedene Körper wegen Unlöslichkeit oder Verflüchtigung unfähig wird, chemisch zu wirken, oder wenn die Bestandtheile der entstandenen Verbindung aus gleichem Grunde chemisch unwirksam werden. Die Zersetzung des Bleizuckers durch Schwefelsäurehydrat erfolgt so vollständig wie oben angegeben deshalb, weil das Salz, welches das Bleioxyd mit der Schwefelsäure bildet, unlöslich ist, das Bleioxyd daher durch die Schwefelsäure aus der Flüssigkeit entfernt wird und weil das in der Flüssigkeit entstandene Essigsäurehydrat nicht auf die unlösliche Verbindung wirkt. Nimmt man, anstatt des Bleizuckers, ein Essigsäure-Salz, dessen Base mit Schwefelsäure kein unlösliches Salz bildet, z. B. essigsaures Natron, so entstehen zwar ebenfalls schwefelsaures Natron und Essigsäurehydrat, wie der Geruch nach Essigsäure zeigt, aber die Zersetzung ist nicht vollständig, so lange das Essigsäurehydrat in der Flüssigkeit bleibt. Die beiden Säuren, Schwefelsäure und Essigsäure, theilen sich gleichsam in die vorhandene Base, das Natron; die Flüssigkeit enthält vier Verbindungen, nämlich Essigsäurehydrat und Schwefelsäurehydrat, essigsaures Natron und schwefelsaures Natron. Verdampft man aber die Flüssigkeit, so geht das Essigsäurehydrat weg, weil es flüchtig ist, die Schwefelsäure gewinnt dadurch die Oberhand, sie wirkt auf einen anderen Theil von Essigsäure-Salze zersetzend, es entsteht ein neuer Antheil Essigsäurehydrat, der beim Verdampfen auch weggeht, und so kann endlich durch die Schwefelsäure das ganze vorhandene Essigsäure-Salz zersetzt werden.

Die oben beschriebene Wechselzersetzung zwischen Jodkalium und

[1]) Man kann hier das bekannte Kunststück der Taschenspieler zeigen, bei welchem scheinbar aus einer Flasche ganz verschiedene Flüssigkeiten ausgegossen werden. In die Flasche kommt eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid, die man durch Zugeben von einigen Tropfen Schwefelsäure ganz farblos machen kann. In verschiedene Gläser bringt man nun einige Tropfen der folgenden Lösungen; in das eine Glas eine Lösung von Rhodankalium, in das zweite eine Lösung von Gerbsäure, in das dritte eine Lösung von Blutlaugensalz, in das vierte eine Lösung von Antimonchlorid. Schenkt man nun aus der Flasche die farblose Flüssigkeit in das erste Glas, so entsteht eine rothe Flüssigkeit (Rothwein, Blut), in dem zweiten Glase bekommt man schwarze Tinte, in dem dritten blaue Tinte, in dem vierten Milch. Man mache aufmerksam, dass hier Zersetzungen stattfinden und neue Verbindungen entstehen.

Quecksilberchlorid findet vollständig statt, weil die Verbindung des Jods mit Quecksilber unlöslich ist, sich ausscheidet, ihre Bestandtheile der Flüssigkeit entzogen werden, nicht mehr wirken können. Vermischt man die Lösung von Jodkalium mit einer Lösung von Chlornatrium (Kochsalz), so bleibt sie klar und farblos wie zuvor, scheinbar unverändert. Die Flüssigkeit enthält aber nun vier Verbindungen, nämlich:

Kalium + Chlor
Natrium + Chlor
Kalium + Jod
Natrium + Jod.

Nur wenn eine der entstandenen Verbindungen Kalium + Chlor oder Natrium + Jod unlöslich wäre, sich ausschiede, würde die Zersetzung vollständig erfolgen. Da dies nicht der Fall, theilen sich die beiden vorhandenen Metalle, Kalium und Natrium, in die beiden vorhandenen Halogene, Chlor und Jod.

Es war Berthollet, welcher zuerst den chemischen Vorgang beim Zusammenbringen verschiedener Verbindungen aus diesem Gesichtspunkte betrachtete und den Einfluss der Löslichkeit und Unlöslichkeit der Körper auf den Vorgang hervorhob. Er ging sogar so weit, Zersetzungen der fraglichen Art, Zersetzungen durch Vertretung und Wechselzersetzungen, allein auf Rechnung von Unlöslichkeit oder Flüchtigkeit der Körper zu bringen, die Annahme eines stärkeren oder schwächeren Vereinigungsstreben der Körper für überflüssig zu halten. Dies ist zu weit gegangen, aber Löslichkeit, Unlöslichkeit, Flüchtigkeit spielen entschieden bei den Zersetzungen eine bedeutende Rolle.

Man kann jede vollständige Zersetzung durch Vertretung, und jede vollständige Wechselzersetzung vorhersehen und vorhersagen, wenn man die Löslichkeit oder Unlöslichkeit, Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Körper kennt. Solche Zersetzungen werden immer eintreten, wenn Körper in Lösungen zusammengebracht werden, welche Bestandtheile enthalten, die mit einander eine unlösliche Verbindung eingehen oder wenn der abgeschiedene Körper, oder die neu entstandene Verbindung, auf andere Weise entfernt und ausser Thätigkeit gesetzt wird. Es giebt für den praktischen Chemiker kaum etwas Wichtigeres, als die Löslichkeit, Unlöslichkeit, Flüchtigkeit und Nichtflüchtigkeit der Körper zu kennen.

Der Wechselzersetzung ganz ähnlich ist die Zersetzung einer Verbindung durch Einwirkung zweier Körper, die nicht, wie bei der Wechselzersetzung, mit einander verbunden sind; das Resultat ist dasselbe:

$$\begin{matrix} A + B \\ C \text{ und } D \end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix} A + D \\ C + B. \end{matrix}$$

Aus der Verbindung des Kiesels mit Sauerstoff, der Kieselsäure, lässt sich der Sauerstoff nicht durch Chlor, der Kiesel nicht durch Kohlenstoff deplaciren, weil das Vereinigungsstreben zwischen Kiesel und Sauerstoff grösser ist als zwischen Kiesel und Chlor oder Kohlenstoff und Sauerstoff

$$\left.\begin{matrix} \text{Kiesel} + \text{Sauerstoff} \\ \text{Chlor} \end{matrix}\right\} \text{keine Zersetzung;} \quad \left.\begin{matrix} \text{Kiesel} + \text{Sauerstoff} \\ \text{Kohlenstoff} \end{matrix}\right\} \text{keine Zersetzung.}$$

Lässt man aber Chlor und Kohlenstoff, beide, einwirken, so erfolgt Zersetzung:

Kiesel + Sauerstoff / Kohlenstoff und Chlor geben: Kiesel + Chlor / Kohlenstoff + Sauerstoff.

Was also jeder der Körper für sich nicht zu leisten vermag, vermögen sie gemeinschaftlich zu leisten; neben dem Vereinigungsstreben zwischen Kiesel und Chlor wirkt das Vereinigungsstreben zwischen Kohlenstoff und Sauertoff.

Das Chlor ist unter gewöhnlichen Umständen nicht im Stande, dem Wasser (Wasserstoff + Sauerstoff) den Wasserstoff zu entziehen, obgleich das Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff sehr bedeutend ist; sobald aber gleichzeitig ein Körper vorhanden ist, mit dem sich der Sauerstoff des Wassers verbinden kann, so erfolgt die Zersetzung des Wassers.

Man glaube nicht, dass im Vorstehenden alle Fälle der beim Zusammentreffen von Verbindungen mit Elementen oder anderen Verbindungen eintretenden Zersetzungen erschöpft seien; im Gegentheil, die aufgeführten Fälle sind nur einige wenige, häufiger und allgemeiner vorkommende von den möglichen zahllosen Fällen. Die verschieden starke Neigung der Körper — Elemente oder Verbindungen — sich mit einander zu vereinigen, veranlasst auf die manchfaltigste Weise Zersetzungen und Bildungen, wenn Verbindungen mit andern Verbindungen oder mit Elementen zusammenkommen. Die Bestandtheile der Verbindungen gruppiren sich mit den Bestandtheilen anderer Verbindungen, oder mit Elementen zu neuen Verbindungen.

Nur ein Fall mag hier noch specieller betrachtet werden, das Resultat, welches sich sehr oft zeigt, wenn kräftige Sauerstoffsäuren und Basen mit Körpern zusammentreffen, mit denen sie sich nicht verbinden können, z. B. mit Elementen oder indifferenten Verbindungen. Die Säuren veranlassen dann die Entstehung von Basen, die Basen veranlassen die Entstehung von Säuren, wenn irgend die Möglichkeit zur Entstehung von resp. Säuren und Basen vorhanden ist; es wird ein Salz gebildet. Man nennt dies die prädisponirende Wirkung der Säuren und Basen; man denkt sich eben, dass die Säuren in Folge ihrer Neigung sich mit Basen zu verbinden, die Bildung von Basen veranlassen, und dass eben so die Basen zur Entstehung von Säuren Veranlassung geben, in Folge ihrer Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen. Die Wirkung der Basen und Säuren bei chemischen Processen erklärt sich auf diese Weise oft sehr gut und sehr deutlich. Aus dem indifferenten Papiere entsteht, wenn dasselbe mit einer starken Base erhitzt wird, durch Umsetzung seiner Elemente, eine Säure, die sich mit der Base verbindet, es entsteht ein Salz der Base.

Die Zersetzungen, welche sich auf das verschieden starke Vereinigungsstreben der Körper gründen, sind die in der Chemie am häufigsten vorkommenden Zersetzungen; auch Zersetzungen durch hohe Temperatur werden häufig genug ausgeführt und in manchen Fällen Zersetzungen durch Galvanismus. Andere Mittel und Ursachen, welche die Zersetzung von Verbindungen veranlassen, sind von beschränkterer Wirkung, kommen deshalb nur in vereinzelten Fällen vor.

Das Licht, das Sonnenlicht vorzüglich, übt auf manche Verbindungen eine zersetzende Wirkung aus und unterstützt bisweilen die zersetzende Wirkung anderer Körper. Die farblose Verbindung von Silber und Chlor wird am Lichte dunkel, in Folge von Zersetzung. Chlor, welches bei gewöhn-

licher Temperatur das Wasser (Wasserstoff + Sauerstoff) nicht zu zersetzen vermag, verbindet sich im Sonnenlichte mit dem Wasserstoff des Wassers und macht dessen Sauerstoff frei. Die bekannteste zersetzende Wirkung des Lichtes ist die, auf welche sich die Kunst der Photographie gründet. Alle Körper, auf welche das Licht zersetzend einwirkt, werden gegen das Licht geschützt aufbewahrt, z. B. in schwarzen Gläsern. Wie die Wärme übt das Licht bisweilen auch einen verbindenden Einfluss aus; Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte, im directen Sonnenlichte sogar mit der grössten Heftigkeit, unter Explosion.

Es giebt Körper, welche, ohne dass sie selbst in Verbindungen eingehen, nur durch ihre Gegenwart, die Zersetzung mancher Verbindungen veranlassen oder fördern und ebenso die chemische Vereinigung mancher Körper herbeiführen, man nennt solche Körper Contactsubstanzen. Stärkemehl giebt bekanntlich Kleister, wenn es mit Wasser gekocht wird; setzt man aber dem Wasser etwas Schwefelsäure zu, so entsteht beim anhaltenden Kochen aus dem Stärkemehl eine Zuckerart. Die Schwefelsäure verwandelt also das Stärkemehl in Zucker; sie bleibt dabei ganz unverändert, wirkt, wenigstens scheinbar, nur durch ihre Gegenwart. Die Art und Weise, wie die Contactsubstanzen wirken, ist noch dunkel; es ist besser, dies einzugestehen, als ungenügende Erklärungen zu geben. Oft scheinen vorübergehend Verbindungen zu entstehen. Berzelius leitet die Wirkung von einer besondern, den Contactsubstanzen inwohnenden Kraft ab, welche er katalytische Kraft nannte.

Als zersetzende Wirkungen pflegt man wohl auch die sogenannten Flächenwirkungen zu betrachten. Körper, welche eine grosse Oberfläche in kleinem Raume haben, nämlich poröse Körper, wie Holzkohle, Knochenkohle, nehmen aus Lösungen manche gelöste Stoffe weg. Wenn man z. B. gefärbte Flüssigkeiten mit Kohlenpulver schüttelt, so werden sie mehr oder weniger, oft vollständig entfärbt. Aus einer Lösung des Kalks in Wasser nimmt Knochenkohle den Kalk weg.

Auch die Wirkungen durch Dialyse reihen sich hier an. Man versteht unter Dialyse die durch feuchte Membranen bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein Gefäss, dessen Boden aus Thierblase oder Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper und hängt oder stellt man das Gefäss in ein Gefäss mit oft zu erneuerndem Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern durch die Thierblase oder das Pergamentpapier hindurch in das Wasser über, andere nicht oder doch in weit geringerer Menge. Zu den ersteren, den durchgehenden Körper gehören die krystallisirenden Körper (die Krystalloide), zu den anderen die nicht krystallisirenden (die Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Classen von Körpern von einander zu trennen.

In der Chemie der organischen Körper stossen wir auf eine Classe von Zersetzungen, welche durch keine der vorgenannten Ursachen veranlasst werden. Es sind dies die Zersetzungen, welche man Gährung und Fäulniss nennt. Sie werden durch lebende Wesen niederer Ordnung veranlasst, stehen mit der Entwickelung, überhaupt dem Lebensprocesse, solcher organisirter Wesen in Verbindung. Der ausgepresste Traubensaft geht bekanntlich sehr bald und ohne unser Zuthun in Gährung über, verwandelt sich allmälig in Wein. Die Ursache der Gährung sind gewisse Pilze, die auf den Weinbeeren vorkommen, beim Zerquetschen der Beeren in den Saft gelangen,

sich hier auf Kosten der Bestandtheile des Saftes ausbilden, vermehren, und so die Zersetzung der Bestandtheile des Traubensaftes, namentlich des Zuckers, veranlassen.

Da die Keime, Sporen, Samen solcher niederer Organismen ausserordentlich verbreitet sind, auch in der Luft nicht fehlen, so treten Zersetzungen der fraglichen Art überall da ein, wo diese Keime ein für ihre Ausbildung günstiges Terrain finden. Speisen werden, namentlich zur Sommerzeit, bald sauer und übelriechend, die Milch wird beim Stehen sauer, Fleisch geht in stinkende Fäulniss über, Alles in Folge der Entwickelung von Organismen, die aus der Luft in die Speisen, die Milch, das Fleisch kommen. Das Schutzmittel gegen solche Verderbniss ist bekanntlich das Tödten der Organismen durch Erhitzen und Verhinderung des Eindringens solcher Organismen (Aufbewahrung der Speisen in zugelötheten Blechbüchsen).

Ehe man wusste, dass Organismen die Ursache der fraglichen Zersetzungen sind, nannte man solche Zersetzungen: spontane, freiwillige, von selbst erfolgende Zersetzungen, weil sie eben ohne unser Zuthun eintreten können. Später redete man von einer Uebertragung der Zersetzung eines Körpers auf andere Körper. Eine kleine Menge gährender Flüssigkeit kann die Gährung in einer anderen geeigneten Flüssigkeit einleiten, eine kleine Menge faulenden Blutes bringt rasch frisches Blut in Fäulniss; man sagt durch Uebertragung der Zersetzung oder durch Ansteckung. Wir wissen jetzt, dass die Organismen, welche die Zersetzung veranlassen, übertragen werden, und wo die Uebertragung von Organismen bis jetzt noch nicht nachgewiesen ist, wird sie wohl noch nachgewiesen werden. Man nennt die Substanzen, welche Gährungserscheinungen hervorrufen, Fermente; einige derselben haben sich als ganz aus Organismen bestehend erwiesen, so das bekannteste Ferment, das Alkoholferment — die Hefe; auch das Essigferment.

In den Betrachtungen über die chemische Vereinigung der Körper, über chemische Verbindungen, und über die Zersetzung chemischer Verbindungen ist das Gewicht der Körper bislang unbeachtet geblieben; zu diesem Gegenstande, dem wichtigsten und interessantesten der Chemie wenden wir uns nun.

Die Zusammensetzung einer jeden chemischen Verbindung ist eine ganz bestimmte, unveränderliche, das heisst, jede chemische Verbindung enthält die Bestandtheile in einer gewissen, keinem Schwanken unterworfenen Menge. Nur weil dem so ist, lohnt es Zeit und Mühe, die Zusammensetzung der Verbindungen genau zu ermitteln. Man pflegt die Zusammensetzung in Procenten auszudrücken, pflegt anzugeben, wie viel Gewichtstheile der einzelnen Bestandtheile in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthalten sind.

Der Zinnober, die oft erwähnte Verbindung von Quecksilber und Schwefel, besteht in 100 Gewichtstheilen (Pfunden, Lothen, Kilogrammen u. s. w.) stets aus:

86,2 Gewichtstheilen Quecksilber
13,8 Gewichtstheilen Schwefel
100,0.

Der Zinnober kommt in der Natur vor, er lässt sich auch künstlich

darstellen und zwar auf sehr verschiedene Weise; mag aber der Zinnober natürlicher oder künstlicher sein und mag er dann auf diese oder jene Weise, von diesem oder jenem Chemiker bereitet sein, er hat nie eine andere Zusammensetzung, als die angegebene; aus Quecksilber und Schwefel entsteht eben nur dann Zinnober, wenn sich die beiden Elemente in dem Verhältnisse von 86,2 : 13,8 mit einander verbinden.

Die andere mehrfach erwähnte rothe Quecksilberverbindung, das Quecksilberoxyd, die Verbindung, welche beim Erhitzen in ihre Bestandtheile, Quecksilber und Sauerstoff, zerfällt (Seite 8), enthält in 100 Theilen stets:

92,6 Quecksilber
7,4 Sauerstoff
100,0.

Die Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, hat aber, sie mag auf diese oder jene Weise dargestellt sein, immer dieselbe quantitative Zusammensetzung, enthält nie mehr, nie weniger als 92,6 Procent Quecksilber und 7,4 Procent Sauerstoff.

Die Verbindung des Eisens und Schwefels, welche beim Erhitzen von Eisenfeilspähnen und Schwefelpulver entsteht (Seite 11), sie heisst Schwefeleisen, besteht in 100 aus:

63,6 Eisen
36,4 Schwefel
100,0.

Das Wasser ist unabänderlich zusammengesetzt aus:

11,11 Wasserstoff
88,89 Sauerstoff
100,00,

es enthält auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff stets 8 Gewichtstheile Sauerstoff, 9 Pfund Wasser bestehen aus 1 Pfund Wasserstoff und 8 Pfund Sauerstoff.

Auch für die zusammengesetzteren Verbindungen gilt die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung; das Salz z. B., welches Salpeter heisst, besteht stets in 100 aus: 46,5 der Base Kali und 53,5 Salpetersäure.

Es ist wohl überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, denn ein Blick auf die mitgetheilten Zahlen zeigt es sofort, dass die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ausserordentlich verschieden ist, dass die Verbindungen ihre resp. Bestandtheile nicht in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten. Der Zinnober besteht aus 86,2 Quecksilber und 13,8 Schwefel, das Quecksilberoxyd besteht nicht auch aus 86,2 Quecksilber und 13,8 Sauerstoff, sondern aus 92,6 Quecksilber und 7,4 Sauerstoff, das Wasser aus 11,11 Wasserstoff und 88,89 Sauerstoff u. s. w.

Es drängt sich nun sofort die Frage auf: Gehen die Elemente, oder überhaupt die Körper, welche sich chemisch vereinigen können, stets nur eine Verbindung mit einander ein, oder sind sie im Stande sich in all und jedem Verhältnisse mit einander chemisch zu verbinden? Können z. B. Quecksilber und Schwefel nur Zinnober mit einander bilden, oder können aus Quecksilber und Schwefel noch unzählige andere Verbindungen entstehen?

Die Antwort auf die Frage lautet: weder das eine noch das andere findet statt; die Elemente vereinigen sich nicht in all und jedem Verhältnisse mit einander, eben so wenig vereinigen sie sich aber stets nur in einem einzigen Verhältnisse; sie gehen häufig mit einander mehrere Verbindungen ein. Dabei zeigt sich nun das höchst Bemerkenswerthe, dass dann die Gewichtsmengen der Bestandtheile der verschiedenen Verbindungen in einer höchst einfachen Beziehung zu einander stehen.

Ausser der rothen Verbindung von Quecksilber und Schwefel, welche Zinnober genannt wird und welche, wie wir eben gesehen haben, aus 86,2 Quecksilber und 13,8 Schwefel besteht, giebt es noch eine andere, eine schwarze Verbindung der beiden Elemente, welche aus 92,6 Quecksilber und 7,4 Schwefel zusammengesetzt ist. Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des Zinnobers mit der procentischen Zusammensetzung der schwarzen Verbindung, so scheint nicht die mindeste auffallende Beziehung zwischen den Zahlen statt zu finden:

Zinnober.	Schwarze Verbindung.
86,2 Quecksilber	92,6 Quecksilber
13,8 Schwefel	7,4 Schwefel
100,0	100,0.

Ganz anders verhält es sich, wenn man berechnet, wie viel Schwefel in den beiden Verbindungen mit ein und derselben Menge Quecksilber, z. B. mit 100 Quecksilber, verbunden ist ($86{,}2:13{,}8 = 100:x$ und $92{,}6:7{,}4 = 100:x$); es springt dann sofort eine höchst interessante Beziehung der Zahlen zu einander in die Augen:

Zinnober.	Schwarze Verbindung.
100 Quecksilber	100 Quecksilber
16 Schwefel	8 Schwefel.

Die Menge des Schwefels, welche mit 100 Quecksilber verbunden ist, ist im Zinnober genau doppelt so gross, als die Menge von Schwefel, welche in der schwarzen Verbindung mit 100 Quecksilber verbunden ist, und es folgt daraus natürlich, dass in der schwarzen Verbindung auf 16 Schwefel 200 Quecksilber kommen, also doppelt so viel Quecksilber als im Zinnober auf 16 Schwefel kommt:

Zinnober.	Schwarze Verbindung.
100 Quecksilber	200 Quecksilber
16 Schwefel	16 Schwefel.

Ausser diesen beiden Verbindungen giebt es keine anderen Verbindungen von Quecksilber und Schwefel.

Wie bei den Verbindungen von Quecksilber und Schwefel verhält es sich nun bei allen chemischen Verbindungen. In den verschiedenen Verbindungen, die zwei Elemente mit einander eingehen, stehen die Gewichtsmengen des einen Elements, welche mit derselben Gewichtsmenge des andern Elements verbunden sind, in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander, das heisst, wenn sich Elemente in mehr als einem Verhältniss mit einander vereinigen können, so vervielfacht sich die Menge des einen Elements nach einfachen Zahlen oder nach

sehr einfachen Brüchen; sie verdoppelt sich, verdreifacht sich, oder wird das Anderthalbfache, Drittehalbfache u. s. w.

Dieś merkwürdige Gesetz wird das Gesetz der Multipeln genannt; es gilt ohne Ausnahme, nicht allein für die Elemente, sondern auch für die Verbindungen, welche Verbindungen eingehen können. Einige Beispiele werden es vollkommen klar machen.

Ausser der Verbindung des Eisens und Schwefels, welche wir kennen und welche aus 63,6 Eisen und 36,4 Schwefel besteht, giebt es noch eine andere Verbindung der beiden Elemente, ein anderes Schwefeleisen, das in der Natur häufig vorkommt und als Mineral den Namen Schwefelkies führt. Es besteht aus 46,6 Eisen und 53,4 Schwefel. Vergleicht man die procentische Zusammensetzung der beiden Verbindungen:

Erstes Schwefeleisen.	Zweites Schwefeleisen.
63,6 Eisen	46,6 Eisen
36,4 Schwefel	53,4 Schwefel
100,0	100,0

so lässt sich das Gesetz der Multipeln wiederum nicht erkennen; es wird aber augenblicklich sichtbar, wenn man von ein und derselben Gewichtsmenge des einen oder andern Bestandtheils ausgeht, wenn man z. B. berechnet, wie viel Schwefel in den beiden Verbindungen mit derselben Menge von Eisen, wir wollen annehmen mit 28 Eisen, verbunden ist:

Erstes Schwefeleisen.	Zweites Schwefeleisen.
28 Eisen	28 Eisen
16 Schwefel	32 Schwefel.

Man sieht, dass das zweite Schwefeleisen genau doppelt so viel Schwefel auf dieselbe Menge von Eisen enthält als das erste.

Eben der Umstand, dass das Gesetz der Multipeln aus der procentischen Zusammensetzung der Verbindungen nicht ohne weiteres sichtbar wird, ist die Ursache gewesen, dass es auch dann noch längere Zeit hindurch unerkannt blieb, als in Folge genauerer Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbindungen, das nöthige Material zur Erkennung desselben vorhanden war. Dalton erkannte das herrliche Gesetz im Jahre 1807.

Ein schönes Beispiel für das Gesetz der Multipeln bieten die Verbindungen der zwei Elemente Stickstoff und Sauerstoff. Die beiden Elemente vereinigen sich chemisch in fünf Verhältnissen mit einander, das heisst, geben mit einander fünf verschiedene Verbindungen, welche, wie folgt zusammengesetzt sind:

	1	2	3	4	5
Stickstoff	63,63	46,66	36,84	30,43	25,93
Sauerstoff	36,37	53,34	63,16	69,57	74,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Niemand ist im Stande, aus der procentischen Zusammensetzung der fünf Verbindungen das Gesetz der Multipeln zu ersehen; berechnet man aber die Sauerstoffmengen, welche in den Verbindungen mit ein und der-

selben Gewichtsmenge Stickstoff vereinigt sind, so wird das Gesetz augenblicklich offenbar. Es ist dabei natürlich ganz gleichgültig, welche Gewichtsmenge Stickstoff man wählt, wir wollen die Gewichtsmenge 14 wählen:

	1	2	3	4	5
Stickstoff . . .	14	14	14	14	14
Sauerstoff . . .	8	16	24	32	40.

Die Zahlen 8, 16, 24, 32, 40 stehen in dem Verhältnisse von 1:2:3:4:5; die zweite Verbindung enthält also auf dieselbe Menge Stickstoff zweimal so viel Sauerstoff als die erste Verbindung; die dritte Verbindung enthält dreimal so viel Sauerstoff als die erste u. s. f. Ausser diesen fünf Verbindungen giebt es keine andere Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff.

Das Wasser besteht, wie oben gesagt, aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Es giebt noch eine zweite Verbindung der beiden Elemente, und nur noch diese, sie enthält auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 16 Gewichtstheile Sauerstoff:

Wasser.	Zweite Verbindung.
1 Wasserstoff	1 Wasserstoff
8 Sauerstoff	16 Sauerstoff.

Ausser der rothen Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff, dem rothen Quecksilberoxyde, giebt es noch eine schwarze Verbindung der beiden Elemente, ein schwarzes Quecksilberoxyd, und nur noch diese Verbindung, keine andere weiter. Die beiden Verbindungen haben folgende Zusammensetzung:

Rothes Oxyd.	Schwarzes Oxyd.
100 Quecksilber	200 Quecksilber
8 Sauerstoff	8 Sauerstoff.

Für die zusammengesetzteren Verbindungen gilt, wie schon oben gesagt, das Gesetz der Multipeln ebenfalls. Die Base Kali kann mit der Säure, welche Chromsäure genannt wird, zwei Salze bilden, die Zusammensetzung der beiden Salze ist:

Erstes Salz.	Zweites Salz.
47,1 Kali	47,1 Kali
50,3 Chromsäure	100,6 Chromsäure

Das zweite Salz enthält also doppelt soviel Säure auf dieselbe Menge von Base, als das erste Salz.

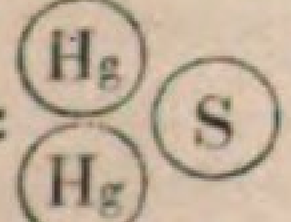
Das Gesetz der Multipeln beweist, dass bei der chemischen Vereinigung der Körper, der einfachen und zusammengesetzten, gewisse Massen, Massenbeträge, Gewichtsmengen der Körper, als untheilbares Ganze auftreten, beweist, dass jeder Körper mit einem bestimmten Gewichte, mit einem bestimmten Massenbetrage, bei der chemischen Vereinigung thätig ist.

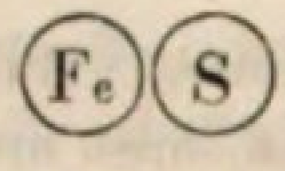
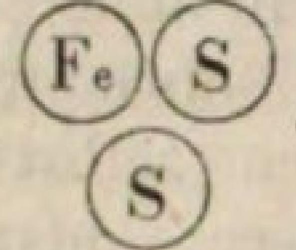
Wir haben gesehen, dass sich 100 Quecksilber und 200 Quecksilber mit 16 Schwefel chemisch verbinden; offenbar treten also 100 Gewichtstheile Quecksilber, 16 Gewichtstheilen Schwefel gegenüber, als eine untheilbare Gewichtsmenge, als eine untheilbare Masse Quecksilber auf. Weshalb liegt zwischen der Verbindung von 100 Quecksilber mit 16 Schwefel und der Verbindung von 200 Quecksilber mit 16 Schwefel keine andere Verbin-

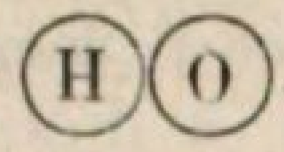
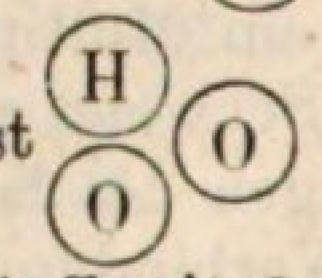
dung? Weshalb giebt es keine Verbindung von 101, 102, 110, 190 Quecksilber mit 16 Schwefel? Es lässt sich kein anderer Grund dafür finden, als der, dass 100 Quecksilber, 16 Schwefel gegenüber, eine untheilbare Masse Quecksilber sind. Die Zahlen 100 und 16 drücken selbstverständlich nur ein Verhältniss aus; es hätten eben so gut andere, entsprechende Zahlen gewählt werden können, z. B. 50 und 8, oder 25 und 4, oder 6,25 und 1; im letzteren Falle würde man sagen, mit 1 Gewichtstheil Schwefel vereinigen sich 6,25 Quecksilber und 12,5 (2 . 6,25) Quecksilber. Wir wollen aber die Zahlen 100 für Quecksilber und 16 für Schwefel beibehalten.

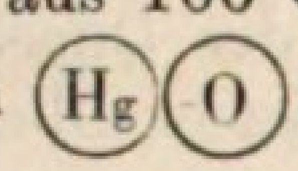
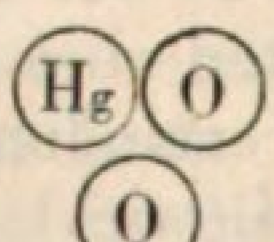
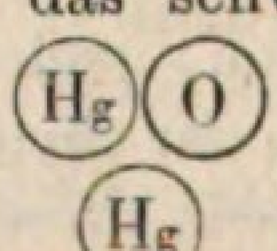
Begreiflich müssen nun auch 16 Schwefel, 100 Quecksilber gegenüber, das Gewicht einer im angegebenen Sinne untheilbaren Masse Schwefel sein, oder ein Multiplum, ein Vielfaches des Gewichts einer solchen Masse, denn das Gesetz der Multipeln gilt ja für Schwefel so gut, wie für Quecksilber. Wir haben guten Grund zu glauben, dass 16 Schwefel, 100 Quecksilber gegenüber, das Gewicht der untheilbaren Masse Schwefel darstellen, nicht ein Multiplum, z. B. nicht das Zweifache des Gewichts einer solchen Masse Schwefel sind, welche dann natürlich 8 wiegen würde. Aus den Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber ist dies nicht zu ersehen, weil es keine Verbindung der beiden Elemente giebt, welche mehr Schwefel enthält als der Zinnober, der aus 100 Quecksilber und 16 Schwefel besteht, aber aus den Verbindungen des Schwefels mit Eisen, deren Zusammensetzung oben mitgetheilt ist, lässt es sich erkennen, weil bei diesen ein Multiplum von 16 vorkommt. In dem ersten Schwefeleisen sind 16 Schwefel mit 28 Eisen verbunden, in dem zweiten Schwefeleisen sind 32 Schwefel, also 2 . 16 Schwefel mit 28 Eisen verbunden. Gäbe es eine schwefelreichere Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel als der Zinnober ist, sie würde auf 100 Quecksilber auch 32 Schwefel, nämlich 2 . 16 Schwefel enthalten, dies lässt sich jetzt mit Sicherheit sagen.

Aus den Verbindungen des Schwefels mit Eisen stellt sich aber auch heraus, dass 28 Gewichtstheile Eisen, 16 Gewichtstheilen Schwefel gegenüber, dieselbe Bedeutung haben, welche 100 Quecksilber, 16 Schwefel gegenüber haben, dass nämlich 28 Eisen das Gewicht der untheilbaren Masse Eisen repräsentiren.

Recht anschaulich wird die Bedeutung der Massen, welche die Gewichtsmengen: 100 Quecksilber, 28 Eisen, 16 Schwefel, bei der chemischen Vereinigung der drei Elemente haben, wenn man diesen Massen, diesen Gewichtsmengen, besondere Zeichen giebt. Bezeichnet man z. B. 100 Quecksilber mit (Hg) (Hydrargyrum), 28 Eisen mit (Fe) (Ferrum), 16 Schwefel mit (S), so stellt sich als die möglichst einfache Verbindung von Quecksilber und Schwefel die Verbindung (Hg)(S) dar, nämlich die Verbindung einer untheilbaren Masse Quecksilber mit einer untheilbaren Masse Schwefel. Sie ist der Zinnober. Die zweite, die quecksilberreichere Verbindung muss dann nothwendig:  sein, denn sie kann eben nur entstehen, indem sich mit dem Schwefel noch eine zweite untheilbare Masse Quecksilber verbindet. Ebenso verhält es sich mit den Verbindungen von Eisen und Schwefel; die einfachste Ver-

bindung, das erste Schwefeleisen, ist: ; das zweite Schwefeleisen ist: .

In der rothen Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff, dem rothen Quecksilberoxyde, sind mit 100 Quecksilber 8 Sauerstoff verbunden; es müssen daher 8 Sauerstoff, 100 Quecksilber gegenüber, eine untheilbare Masse, eine untheilbare Gewichtsmenge Sauerstoff sein, oder das Multiplum einer solchen. Man darf mit Recht das erste annehmen, denn in den Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff tritt ein Multiplum von 8 auf. Wir haben oben gesehen, dass das Wasser aus 1 Wasserstoff und 8 Sauerstoff, die zweite, sauerstoffreichere Verbindung aus 1 Wasserstoff und 16, also 2.8 Sauerstoff besteht. Giebt man den untheilbaren Massen Wasserstoff und Sauerstoff, also 1 Gewichtstheile Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, die Zeichen  (Hydrogenium) und  (Oxygenium), so ist das Wasser , die zweite Verbindung ist  und es leuchtet ein, dass zwischen der Verbindung von 1 Wasserstoff mit 8 Sauerstoff und der Verbindung von 1 Wasserstoff mit 16 Sauerstoff keine Verbindung liegen kann, denn 8 Sauerstoff sind eben, 1 Wasserstoff gegenüber, eine als untheilbar auftretende Gewichtsmenge. Eine Verbindung von 1 Wasserstoff mit 7 Sauerstoff, mit 9 Sauerstoff u. s. w. ist geradezu eine Unmöglichkeit.

Das rothe Quecksilberoxyd, die aus 100 Quecksilber und 8 Sauerstoff bestehende Verbindung, ist hiernach ; gäbe es eine sauerstoffreichere Verbindung der beiden Elemente, sie würde  sein, also doppelt soviel Sauerstoff als das rothe Oxyd enthalten, dies kann man mit Bestimmtheit sagen. Die schwarze Verbindung des Quecksilbers und Sauerstoffs, das schwarze Oxyd, welches auf 200 Quecksilber 8 Sauerstoff enthält, ist ; es entspricht der schwarzen Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, welche auf 200 Quecksilber 16 Schwefel enthält, wie das rothe Oxyd dem Zinnober entspricht, der aus 100 Quecksilber und 16 Schwefel besteht.

Stellen wir die im Vorigen für die Elemente Quecksilber, Eisen, Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff gebrauchten Zahlen zusammen, so entsteht die folgende Tabelle:

100 Quecksilber
28 Eisen
1 Wasserstoff
16 Schwefel
8 Sauerstoff,

deren Zahlen die Gewichtsmengen, die Massen, der betreffenden Elemente

ausdrücken, in denen und deren Multipeln sie sich mit einander verbinden. Wir sind zu diesen Zahlen gekommen, weil wir gesehen haben, dass sich 100 und 200 Quecksilber mit 16 Schwefel und 8 Sauerstoff verbinden, dass 28 Eisen mit 16 Schwefel und 32 Schwefel eine Verbindung eingehen, dass 1 Wasserstoff mit 8 und 16 Sauerstoff Verbindungen bildet.

Drücken die Zahlen der Tabelle wirklich die Gewichtsmengen der aufgeführten Elemente aus, in denen diese Elemente, oder in deren Multipeln diese Elemente sich chemisch mit einander vereinigen, so müssen die Zahlen auch Geltung haben für Verbindungen dieser Elemente, welche oben noch nicht besprochen sind, und man muss dann die Zusammensetzung dieser Verbindungen vorhersagen können. So ist es nun auch. Der Wasserstoff geht mit Schwefel eine Verbindung ein; die Verbindung besteht aus 1 Wasserstoff und 16 Schwefel, wie man es aus der Tabelle vorhersehen kann. — Das Eisen kann sich mit Sauerstoff verbinden; die dem ersten Schwefeleisen entsprechende Verbindung enthält auf 28 Eisen 8 Sauerstoff. — Schwefel und Sauerstoff vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit einander, z. B. 16 Schwefel mit 8 Sauerstoff, mit 16 Sauerstoff, mit 24 Sauerstoff, also mit 8 und einem Multiplum von 8 Sauerstoff. — Der Stickstoff kommt nach dem, was Seite 42 über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Elements mit Sauerstoff gesagt ist, mit der Zahl 14 in die Tabelle.

Wie für die aufgeführten Elemente lassen sich nun begreiflich auch für alle übrigen Elemente die Gewichtsmengen, die Massenbeträge oder Massen ermitteln, welche 8 Sauerstoff, 16 Schwefel, 1 Wasserstoff, 100 Quecksilber gegenüber, als untheilbare Gewichtsmengen, als untheilbare Massenbeträge, als untheilbare Massen auftreten, die Gewichtsmengen, in denen oder deren Multipeln sie mit 8 Sauerstoff, 16 Schwefel u. s. w. chemische Verbindungen eingehen.

Mit 1 Wasserstoff verbinden sich z. B. 35,5 Chlor. Wir haben alle Ursache, diese Gewichtsmenge Chlor für den untheilbaren Massenbetrag Chlor, nicht für das Multiplum eines solchen zu halten; das Chlor bekommt deshalb die Zahl 35,5. — Aus demselben Grunde erhält das Jod die Zahl 127; mit 1 Wasserstoff verbinden sich nämlich 127 Jod. — Mit 8 Sauerstoff verbinden sich 108 Silber und 216 Silber; wir nehmen deshalb 108 für das Gewicht der untheilbaren Masse Silber. Mit 108 Silber verbinden sich in der That auch 35,5 Chlor und 127 Jod. — Mit 35,5 Chlor und 127 Jod vereinigen sich 103,5 Blei; das Blei erhält deshalb diese Zahl.

Man nennt die Gewichtsmengen, Massenbeträge, der Elemente, in denen und deren Multipeln die Elemente sich unter einander vereinigen, die Mischungsgewichte der Elemente. Der Name ist insofern nicht gut gewählt, als die Mischung keine chemische Verbindung ist, worauf doch der Name hindeuten soll; besser würde das Wort Verbindungsgewicht sein.

100	Quecksilber	16	Schwefel
28	Eisen	8	Sauerstoff
108	Silber	35,5	Chlor
103,5	Blei	127	Jod
1	Wasserstoff		

stellen also die Mischungsgewichte dieser Elemente dar.

Wie schon oben angedeutet wurde, sind die Mischungsgewichte begreiflich nur relative Gewichte. Die Zahlen der Tabelle drücken nur aus, dass die Mischungsgewichte, der aufgeführten Elemente in dem Verhältniss von 100 : 28 : 108 u. s. w. zu einander stehen. Es sind hier die Zahlen gewählt, welche man erhält, wenn das Mischungsgewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt, als Einheit genommen wird. Die meisten Chemiker benutzen diese Zahlen und zwar aus dem Grunde, weil der Wasserstoff das kleinste Mischungsgewicht hat; manche Chemiker benutzen indess die Zahlen, welche sich berechnen, wenn man das Mischungsgewicht des Sauerstoffs als Einheit wählt und = 100 setzt.

Da das Mischungsgewicht des Sauerstoffs 8 ist, wenn das des Wasserstoffs 1 ist, wie es die Tabelle zeigt, so werden natürlich die Zahlen der Tabelle in die Zahlen verwandelt, bei denen der Sauerstoff die Zahl 1 erhält, wenn man sie mit 8 dividirt. Multiplicirt man dann den Quotienten mit 100, rückt man also im Quotienten das Decimalkomma um zwei Stellen nach rechts, so bekommt man die Mischungsgewichte, das Mischungsgewicht des Sauerstoffs = 100. z. B.:

		Sauerstoff = 1	Sauerstoff = 100
Quecksilber	$\frac{100}{8}$ =	12,5	. . . 1250
Eisen	$\frac{28}{8}$ =	3,5	. . . 350
Silber	$\frac{108}{8}$ =	13,5	. . . 1350
Blei	$\frac{103,5}{8}$ =	12,93	. . . 1293
Wasserstoff	$\frac{1}{8}$ =	0,125	. . . 12,5
Schwefel	$\frac{16}{8}$ =	2,	. . . 200
Chlor	$\frac{35,5}{8}$ =	4,437	. . . 443,7
Jod	$\frac{127}{8}$ =	15,87	. . . 1587
Sauerstoff	$\frac{8}{8}$ =	1,	. . . 100.

Es ist klar, dass, umgekehrt, die Zahlen der letzten Columne (Sauerstoff = 100) in die Zahlen: Wasserstoff = 1, verwandelt werden, wenn man sie mit 8 multiplicirt und das Product durch 100 dividirt, also im Producte das Komma um zwei Stellen nach links rückt; z. B. $\frac{1250 . 8}{100} = \frac{10000}{100} = 100$ u. s. w.

Die folgende Tabelle enthält die Mischungsgewichte sämmtlicher Elemente, nebst den Zeichen für dieselben, deren Bedeutung später besprochen werden wird.

I. Nichtmetalle.

		Wasserstoff = 1	Sauerstoff = 100			Wasserstoff = 1	Sauerstoff = 100
Sauerstoff *(Oxygenium)*	O	8	100	Brom	Br	80	1000
Wasserstoff *(Hydrogenium)*	H	1	12,5	Jod	J	127	1586
Stickstoff *(Nitrogenium)*	N	14	175	Fluor	Fl	19	237,5
Schwefel	S	16	200	Phosphor	P	31	387,5
Selen	Se	39,5	494	Bor	B	10,9	136
Chlor	Cl	35,5	443,75	Kiesel *(Silicium)*	Si	14,2 21,3	177,5 266,2
				Kohlenstoff *(Carboneum)*	C	6	75.

II. Metalle.

Kalium	Ka	39,1	488,7	Zink	Zn	32,5	406,5
Natrium	Na	23	287,5	Cadmium	Cd	56	700
Rubidium	Ru	85,4	1065	Kupfer *(Cuprum)*	Cu	31,7	396,6
Caesium	Cs	123,3	1542	Blei *(Plumbum)*	Pb	103,5	1294,5
Lithium	Li	7	87,5	Thallium	Tl	204	2550
Barium	Ba	68,5	856,5	Zinn *(Stannum)*	Sn	58	725
Strontium	Sr	43,8	548	Titan	Ti	25	312,5
Calcium	Ca	20	250	Tantal	Ta	68,8	860
Magnesium	Mg	12	150	Niob	Nb	48,8	610,4
Aluminium	Al	13,7	171	Wolfram	Wo	92	1150
Beryllium	Be	4,61 6,92	57,71 86,5	Vanad	Va	68,6	858
				Molybdän	Mo	46	575
Zirconium	Zr	33,6 44,8	420 560	Tellur	Te	64	800
				Arsen	As	75	937,5
Norium	No	?	?	Antimon *(Stibium)*	Sb	120,3	1503,75
Thorium	Th	59,5	744	Wismuth *(Bismuthum)*	Bi	208	2600
Yttrium	Yr	?	?				
Erbium	Eb	?	?	Quecksilber *(Hydrargyrum)*	Hg	100	1250
Terbium	Tb	?	?				
Cerium	Ce	46	575	Silber *(Argentum)*	Ag	108	1350
Lanthan	La	46,4	580	Gold *(Aurum)*	Au	196	2450
Didym	Di	48	600	Platin	Pt	98,5	1232
Mangan	Mn	27,5	343,7	Palladium	Pa	53,2	665
Eisen *(Ferrum)*	Fe	28	350	Iridium	Ir	98,5	1232
Kobalt	Co	30	375	Rhodium	Rh	52	650
Nickel	Ni	29	362,5	Ruthenium	Ru	52	650
Uran	Ur	60	750	Osmium	Os	99,5	1244.
Chrom	Cr	26,3	328,5				

Da sich die Elemente nur nach Mischungsgewichten und deren Multipeln verbinden, so drückt man jetzt die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen in Mischungsgewichten aus, was grosse Vortheile gewährt, gegen die früher übliche Angabe der Zusammensetzung in Procenten der Bestandtheile. Die Angabe der procentischen Zusammensetzung dient nur noch zur Controle der Richtigkeit der auf jene Weise gegebenen Zusammen-

setzung. Es ist nicht möglich, die procentische Zusammensetzung einer grossen Zahl von Verbindungen dem Gedächtnisse einzuprägen, aber ausserordentlich leicht die Zusammensetzung einer grossen Zahl von Verbindungen nach Mischungsgewichten im Gedächtnisse zu behalten, und die Angabe der Zusammensetzung nach Mischungsgewichten verschafft ein klareres Bild von der Zusammensetzung, selbst wenn man den Betrag der Mischungsgewichte nicht im Gedächtnisse hat. Wer kann behalten, dass der Zinnober aus 86,2 Quecksilber und 13,8 Schwefel und die zweite Verbindung der beiden Elemente aus 92,6 Quecksilber und 7,4 Schwefel besteht. Es vergisst sich aber nicht, dass der Zinnober aus 1 Mgt. Quecksilber und 1 Mgt. Schwefel, die zweite Verbindung aus 2 Mgtn. Quecksilber und 1 Mgt. Schwefel zusammengesetzt ist, und während sich aus der procentischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen nicht zeigt, dass die zweite Verbindung auf dieselbe Menge von Schwefel doppelt soviel Quecksilber enthält, als die erste, ergiebt sich dies sofort aus der in Mischungsgewichten ausgedrückten Zusammensetzung. — Es wird Wenigen möglich sein, die procentische Zusammensetzung der fünf Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff, auch nur für einige Zeit dem Gedächtnisse einzuprägen, das heisst, es wird Wenigen gegeben sein, zu behalten, dass die erste Verbindung aus 63,63 Stickstoff und 36,37 Sauerstoff, die zweite aus 46,66 Stickstoff und 53,34 Sauerstoff, die dritte aus 36,84 Stickstoff und 63,16 Sauerstoff u. s. w. besteht (Seite 41). Dass aber die fünf Verbindungen aus 1 Mgt. Stickstoff und resp. 1, 2, 3, 4, 5 Mgtn. Sauerstoff zusammengesetzt sind, das braucht man nur einmal zu hören um es zu behalten.

Es macht auch nicht die mindeste Schwierigkeit, die Mischungsgewichte der wichtigeren Elemente dem Gedächtnisse einzuprägen. Ich verstehe hier unter wichtigeren Elementen diejenigen Elemente, welche, oder deren Verbindungen, häufig vorkommen, im Haushalte der Natur eine bedeutende Rolle spielen, in den Gewerben Anwendung erleiden u. s. w.; unter weniger wichtigen Elementen diejenigen Elemente, die, oder von denen Verbindungen so spärlich angetroffen werden, dass sie zu den Seltenheiten gehören, daher keine Anwendung erleiden und im Haushalte der Natur so untergeordnet auftreten, dass sich in diesem nichts Wesentliches ändern würde, wenn sie auch nicht vorhanden wären. Man kann ein sehr tüchtiger Chemiker sein, ohne jemals eine Verbindung von Ruthen, Titan, Tantal, Niob, Cer, Lanthan, Didym, Zirconium, Yttrium, Erbium, Terbium, Thorium und noch mancher anderer Metalle auch nur gesehen zu haben. Die wichtigsten Elemente sind die, welche Bestandtheile der Luft, des Wassers, der Pflanzen und Thiere bilden, ferner die Elemente, aus denen die Ackererde und diejenigen Gesteine zusammengesetzt sind, durch deren Zertrümmerung und Zersetzung die Ackererde entstanden ist, endlich diejenigen Metalle, welche selbst ausgedehnt benutzt werden oder deren Verbindungen ausgedehnte, wichtige oder interessante Anwendungen erleiden.

Man eigne sich zunächst etwa die folgenden Mischungsgewichte an (Wasserstoff = 1):

Sauerstoff	8	Kalium	39,1	Kupfer	31,7
Stickstoff	14	Natrium	23,0	Blei	103,5
Kohlenstoff	6	Calcium	20	Zinn	58
Schwefel	16	Magnesium	12	Arsen	75
Chlor	35,5	Aluminium	13,7	Antimon	120,3
Jod	127	Mangan	27,5	Quecksilber	100
Phosphor	31	Eisen	28	Silber	108
Kiesel	14,2	Zink	32,5	Platin	98,5.

Welche Bedeutung die Mischungsgewichte bei Zersetzungen durch Substitution haben ist leicht ersichtlich und wird sich im Folgenden zeigen.

Wir haben Seite 30 f. gesehen, dass die Verbindung von Quecksilber und Schwefel, der Zinnober, zerlegt wird, wenn man denselben mit Eisenfeilspähnen mengt und erhitzt:

Quecksilber + Schwefel / Eisen geben Quecksilber / Eisen + Schwefel

Schwefelquecksilber und Eisen geben Schwefeleisen und Quecksilber.

Der Zinnober besteht, wie wir wissen, aus 100 Quecksilber und 16 Schwefel, das ist aus 1 Mgt. Quecksilber und 1 Mgt. Schwefel; es fragt sich, wie viel Eisen ist erforderlich, um die 100 Quecksilber von den 16 Schwefel abzuscheiden:

100 Quecksilber + 16 Schwefel
? Eisen.

Die Antwort ist, nicht 100 Eisen sind erforderlich, sondern nur 28 Eisen, weil sich mit 16 Schwefel nicht 100 Eisen verbinden, sondern nur 28 Eisen, oder, was dasselbe, weil das Mischungsgewicht des Eisens 28 ist.

100 Quecksilber + 16 Schwefel / 28 Eisen geben 100 Quecksilber / 28 Eisen + 16 Schwefel.

Wie durch Eisen kann der Zinnober durch viele andere Metalle zerlegt werden, z. B. durch Silber. Mengt man den Zinnober mit Silberfeilspähnen oder mit, auf andere Weise fein zertheiltem Silber und erhitzt man das Gemenge, so wird das Quecksilber ausgetrieben, indem sich das Silber mit dem Schwefel verbindet. Man reicht aber hier mit 28 Silber nicht aus, um 100 Quecksilber von 16 Schwefel abzuscheiden, man muss 108 Silber nehmen, weil nicht 28 Silber sondern 108 Silber mit 16 Schwefel in Verbindung treten, denn das Mischungsgewicht des Silbers ist 108.

100 Quecksilber + 16 Schwefel / 108 Silber geben 100 Quecksilber / 108 Silber + 16 Schwefel.

Die Verbindung des Silbers mit Chlor, das Chlorsilber, welches aus 108 Silber und 35,5 Chlor, nämlich aus 1 Mgt. Silber und 1 Mgt. Chlor besteht, kann leicht durch Eisen zerlegt werden, das sich mit dem Chlor verbindet, das Silber abscheidet, frei macht. Man hat 28 Eisen nöthig um diese Zerlegung zu bewerkstelligen, weil 28 das Mischungsgewicht des Eisens ist, weil, wie 108 Silber, so 28 Eisen sich mit 35,5 Chlor verbinden.

Aus der Lösung eines Silbersalzes wird durch Kupfer das Silber abgeschieden, indem es an die Stelle des Silbers tritt (Seite 30):

(Silber + Sauerstoff) + Säure / Kupfer geben (Kupfer + Sauerstoff) + Säure / Silber

Wenn man vor dem Versuche den Kupferstab wägt, den man in die Silbersalzlösung stellt, nach beendeter Fällung des Silbers das abgeschiedene Silber wägt und den Kupferstab wieder wägt, so zeigt sich, dass für 108 ausgeschiedenes Silber nur 31,7 Kupfer in Lösung gegangen sind. 108 Silber sind also in der Lösung durch 31,7 Kupfer ersetzt, vertreten worden und zwar aus dem Grunde, weil 108 Silber und 31,7 Kupfer die Gewichtsmengen der beiden Metalle sind, welche sich mit derselben Gewichtsmenge Sauerstoff nämlich mit 8 Sauerstoff verbinden. Das Silberoxyd des Silbersalzes besteht aus 1 Mgt. Silber (108) und 1 Mgt. Sauerstoff (8), an die Stelle des Silbers tritt 1 Mgt. Kupfer (31,7).

(Silber + Sauerstoff) + Säure			(Kupfer + Sauerstoff) + Säure		
108	8	geben	31,7	8	
Kupfer			Silber		
31,7			108		

Die Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff, das Kupferoxyd, welches aus 1 Mgt. Kupfer (31,7) und 1 Mgt. Sauerstoff (8) besteht, lässt sich sehr leicht durch Wasserstoff zerlegen. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser und dadurch wird das Kupfer frei. Da sich mit 8 Sauerstoff (1 Mgt.) 1 Wasserstoff (1 Mgt.) zu Wasser verbindet, so muss natürlich 1 Wasserstoff zu der Zerlegung ausreichend sein:

31,7 Kupfer + 8 Sauerstoff	geben	1 Wasserstoff + 8 Sauerstoff
1 Wasserstoff		31,7 Kupfer.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit Schwefel, der Schwefelwasserstoff, wird sehr leicht durch Jod zerlegt; das Jod scheidet den Schwefel ab, indem es an dessen Stelle tritt, sich mit dem Wasserstoff zu Jodwasserstoff verbindet. Der Jodwasserstoff wird eben so leicht durch Chlor zerlegt; das Chlor deplacirt das Jod, verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Welche Menge Jod zur Zerlegung des Schwefelwasserstoffs, welche Menge Chlor zur Zerlegung des Jodwasserstoffs erfordert wird, ergiebt sich aus den Mischungsgewichten der Elemente:

1 Wasserstoff + 16 Schwefel	geben	1 Wasserstoff + 127 Jod
127 Jod		16 Schwefel
1 Wasserstoff + 127 Jod	geben	1 Wasserstoff + 35,5 Chlor
35,5 Chlor		127 Jod.

Betrachtungen der vorstehenden Art haben nun veranlasst, die Gewichtsmengen der Elemente, welche sich aus dem Gesetze der Multipeln als die Gewichte der untheilbaren Massenbeträge der Elemente, als Mischungsgewichte, zu erkennen geben, Aequivalente zu nennen. Bei der Zersetzung des Zinnobers durch Eisen und Silber werden 100 Quecksilber durch 28 Eisen und 108 Silber vertreten; 100 Quecksilber, 28 Eisen, 108 Silber haben danach also gleichen chemischen Werth, sind gleichwerthige, sind äquivalente Gewichtsmengen oder Aequivalente. — Bei der Zersetzung des Kupferoxyds durch Wasserstoff tritt 1 Wasserstoff an die Stelle von 31,7 Kupfer; 1 Wasserstoff und 31,7 Kupfer sind also wieder äquivalente Gewichtsmengen oder Aequivalente der beiden Elemente. — Bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod, treten 127 Jod an die Stelle von 16 Schwefel; bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Chlor, werden 127 Jod durch 35,5 Chlor ersetzt. 16 Schwefel, 127 Jod, 35,5 Chlor

haben daher, 1 Wasserstoff gegenüber, gleichen chemischen Werth, sind Aequivalente für einander.

Das Wort Aequivalent hat jetzt das Wort Mischungsgewicht so gut wie vollständig verdrängt; eine Verbesserung ist dies nicht in allen Fällen zu nennen. Von Aequivalenz aller Elemente unter einander kann nicht die Rede sein, nur von Aequivalenz derjenigen Elemente, welche einander wirklich zu vertreten vermögen, also der einander ähnlichen Elemente. Von Aequivalenz eines Metalles mit Chlor kann nicht geredet werden, weil ein Metall das Chlor nicht vertreten kann; auch nicht von Aequivalenz zwischen Stickstoff und Sauerstoff, weil diese Elemente einander nicht vertreten, wohl aber von Aequivalenz zwischen Stickstoff und Phosphor.

Das Wort Aequivalent hat aber auch nur dann gleiche Bedeutung mit dem Worte Mischungsgewicht, wenn man es auf die Gewichtsmengen der Elemente anwendet, welche einander in analogen Verbindungen vertreten, wenn man es von Zersetzungen ableitet, bei denen die zersetzte Verbindung und die entstandene Verbindung dieselbe Anzahl von Mischungsgewichten enthalten und für ein Aequivalent die Gewichtsmenge nimmt, welche ein Mischungsgewicht vertritt. Thut man dies nicht, so kommt man oft zu verschiedenen Aequivalenten für ein Element. Ein Beispiel wird dies deutlich machen.

Die Verbindung von 100 Quecksilber und 16 Schwefel, der Zinnober, wird, wie oben gezeigt, durch 28 Eisen zerlegt; 100 Quecksilber und 28 Eisen sind danach Aequivalente für einander:

100 Quecksilber + 16 Schwefel 28 Eisen	geben	100 Quecksilber 28 Eisen + 16 Schwefel.

Es giebt ausser dem Zinnober noch eine zweite Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, ein schwarzes Schwefelquecksilber, das aus 200 Quecksilber und 16 Schwefel besteht (Seite 40). Auch diese Verbindung wird durch Eisen zerlegt; es fragt sich, wie viel Eisen ist zur Zerlegung dieser Verbindung erforderlich? die Antwort ist, ebenfalls 28 Eisen

200 Quecksilber + 16 Schwefel 28 Eisen	geben	200 Quecksilber 28 Eisen + 16 Schwefel.

Bei dieser Zerlegung treten also 28 Eisen nicht an die Stelle von 100 Quecksilber, sondern an die Stelle von 200 Quecksilber, vertreten 28 Eisen nicht 100 Quecksilber sondern 200 Quecksilber, sind 28 Eisen ein Aequivalent für 200 Quecksilber nicht für 100 Quecksilber. Will man daher auch hier sagen, 1 Aeq. Eisen vertritt 1 Aeq. Quecksilber, so muss man zwei verschiedene Aequivalente des Quecksilbers annehmen, ein Aequivalent, das 200 wiegt und ein anderes, das 100 wiegt. In der That unterscheiden diejenigen Chemiker ein grosses und ein kleines Aequivalent des Quecksilbers, welche ganz allgemein als Aequivalente der Elemente die Gewichtsmengen betrachten, in denen sich die Elemente in Verbindungen vertreten, welche nicht einschränkend sagen, in analogen Verbindungen. Sie können dann, streng genommen, so viele verschiedene Aequivalente eines Elements annehmen, als das Element Verbindungen mit einem andern Elemente bildet.

Nimmt man nur ein Aequivalent des Quecksilbers an, so besteht das rothe Schwefelquecksilber aus 1 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Schwe-

4*

fel, das schwarze aus 2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Schwefel und man muss sagen, bei der Zersetzung des ersteren durch Eisen, deplacirt 1 Aeq. Eisen 1 Aeq. Quecksilber, bei der Zersetzung des letzteren, deplacirt 1 Aeq. Eisen 2 Aeq. Quecksilber. Nimmt man zwei Aequivalente für Quecksilber an, so bestehen beide Schwefelquecksilber aus 1 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Schwefel, nur enthält das rothe Schwefelquecksilber das kleine, das schwarze Schwefelquecksilber das grosse Aequivalent. Bei der Zersetzung der Verbindungen durch Eisen wird dann in jedem Falle 1 Aeq. Quecksilber durch 1 Aeq. Eisen abgeschieden, aber resp. ein kleines oder ein grosses Aequivalent Quecksilber.

Gebraucht man das Wort Mischungsgewicht anstatt des Wortes Aequivalent, so stellt sich die Sache anders dar. Das rothe Schwefelquecksilber besteht aus 1 Mgt. Quecksilber und 1 Mgt. Schwefel, das schwarze Schwefelquecksilber besteht aus 2 Mgtn. Quecksilber und 1 Mgt. Schwefel. Die Menge des Eisens, welche zur Zersetzung beider Verbindungen erfordert wird, ist nicht abhängig von der Menge des vorhandenen Quecksilbers, sondern von der Menge des vorhandenen Schwefels. Da diese 1 Mgt. beträgt und da das entstehende Schwefeleisen in jedem Falle aus 1 Mgt. Eisen und 1 Mgt. Schwefel zusammengesetzt ist, so sind zur Zersetzung beider Verbindungen 28 Eisen nöthig. In dem einen Falle deplacirt 1 Mgt. Eisen 1 Mgt. Quecksilber, in dem anderen Falle deplacirt 1 Mgt. Eisen 2 Mgt. Quecksilber. So ist es, wenn bei Zersetzungen nicht analoge Verbindungen entstehen.

Wir wollen als Aequivalente der Elemente die Gewichtsmengen der Elemente nehmen, welche einander in analogen Verbindungen vertreten, als das Aequivalent eines Elements die Gewichtsmenge des Elements betrachten, welche an die Stelle eines Mischungsgewichts tritt. Aequivalent und Mischungsgewicht sind dann gleichbedeutend; hat man das Aequivalent eines Elements ermittelt, so ist auch das Mischungsgewicht ermittelt. Was man unter analogen Verbindungen versteht wird sich zeigen; wir halten die Verbindung von 28 Eisen und 16 Schwefel analog der Verbindung von 100 Quecksilber und 16 Schwefel, nämlich beide bestehend aus 1 Mgt. Metall und 1 Mgt. Schwefel, deshalb nehmen wir 100 Quecksilber und 28 Eisen, wie für die Mischungsgewichte, so auch für die Aequivalente der beiden Metalle.

Der allgemeinere Gebrauch des Wortes Aequivalent, für Mischungsgewicht, erklärt sich daraus, dass in der That das Wort Aequivalent bei manchen Substitutionen bezeichnender ist als das Wort Mischungsgewicht, nämlich bei den Processen, wo ein Element theilweis oder ganz durch ein anderes Element ersetzt wird, in Verbindungen, welche aus einer grösseren Gruppe von Mischungsgewichten mehrerer Elemente bestehen. Daher ist es sehr anwendbar für die Ansicht von der Constitution der Verbindungen, welche alle Verbindungen von gewissen Muster-Verbindungen (Typen) ableitet, aus diesen durch Substitution entstanden denkt.

Das Gesetz der Multipeln gilt, wie schon Seite 41 angeführt ist, keineswegs nur für die Elemente, es gilt auch für die Verbindungen, welche Verbindungen eingehen können. Wir haben a. a. O. gesehen, dass die beiden Salze, welche die Chromsäure mit der Base Kali bildet, die folgende Zusammensetzung haben:

47,1 Kali	47,1 Kali
50,3 Chromsäure	100,6 Chromsäure.

Das zweite Salz enthält also auf dieselbe Menge von Kali doppelt soviel Chromsäure als das erste Salz. Offenbar treten hier 50,3 Chromsäure als ein untheilbarer Massenbetrag, als eine untheilbare Gewichtsmenge Chromsäure auf, denn nur dadurch erklärt es sich, weshalb zwischen der Verbindung von 47,1 Kali und 50,3 Chromsäure und der Verbindung von 47,1 Kali und 100,6 Chromsäure keine andere Verbindung liegt. So ist es nun ganz allgemein; wie die Elemente verbinden sich auch die Verbindungen, also z. B. die Säuren und Basen, in bestimmten Gewichtsmengen und Vielfachen (Multipeln) dieser Gewichtsmengen, und wie wir die untheilbaren Gewichtsmengen oder Massenbeträge, in denen oder deren Multipeln die Elemente sich vereinigen, Mischungsgewichte genannt haben, so reden wir auch von Mischungsgewichten der Verbindungen. Betrachten wir also das erste Salz als bestehend aus 1 Mgt. Kali und 1 Mgt. Chromsäure, so besteht das zweite Salz aus 1 Mgt. Kali und 2 Mgtn. Chromsäure.

Die Zahlen 47,1 für Kali und 50,3 für Chromsäure sind nicht ohne eine bestimmte Absicht gewählt worden. Das Kali besteht aus 1 Mgt. Kalium (39,1) und 1 Mgt. Sauerstoff (8); die Chromsäure besteht aus 1 Mgt. Chrom (26,3) und 3 Mgtn. Sauerstoff (24). Nun ist $39,1 + 8 = 47,1$ und $26,3 + 24 = 50,3$, das heisst, die Summe der Mischungsgewichte des Kaliums und Sauerstoffs im Kali, ist das Mischungsgewicht des Kalis (des Kaliumoxyds) und die Summe der Mischungsgewichte des Chroms und Sauerstoffs in der Chromsäure, ist das Mischungsgewicht der Chromsäure. So ist es nun stets, die Mischungsgewichte der zusammengesetzten Körper, der Verbindungen, sind gleich der Summe der Mischungsgewichte der Bestandtheile. Es verhalten sich also Gruppen von untheilbaren Massenbeträgen der Elemente als eben so untheilbare Massen, wie einzelne Massenbeträge der Elemente sich als solche verhalten.

Das Natron (Natriumoxyd) besteht aus 1 Mgt. Natrium (23) und 1 Mgt. Sauerstoff (8), die Summe beider ist also 31. Die Schwefelsäure besteht aus 1 Mgt. Schwefel (16) und 3 Mgtn. Sauerstoff (24), die Summe ist daher 40. In der That verbinden sich nun 31 Natron mit 40 Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron:

$$\underbrace{23 \text{ Natrium} + 8 \text{ Sauerstoff}}_{31 \text{ Natron}} + \underbrace{16 \text{ Schwefel} + 24 \text{ Sauerstoff}}_{40 \text{ Schwefelsäure}}$$

Das schwefelsaure Natron besteht aus 1 Mgt. Natron und 1 Mgt. Schwefelsäure.

Das Natron verbindet sich mit Wasser zu Natronhydrat (Seite 21); dies besteht aus 31 Natron und 9 Wasser, also aus 1 Mgt. Natron und 1 Mgt. Wasser. Die Schwefelsäure bildet mit Wasser ebenfalls ein Hydrat, das aus 40 Säure und 9 Wasser, also aus 1 Mgt. Säure und 1 Mgt. Wasser zusammengesetzt ist.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die Zahlen, welche bei den aufgeführten Basen und Säuren stehen, die Mischungsgewichte derselben, nämlich die Summe der Mischungsgewichte der Bestandtheile.

31	Natron	22	Kohlensäure
47,1	Kali	40	Schwefelsäure
28	Kalk	54	Salpetersäure
116	Silberoxyd	51	Essigsäure
80	Eisenoxyd	71	Phosphorsäure.

Es sind die Gewichtsmengen, in denen oder deren Multipeln diese Säuren und Basen sich mit einander zu Salzen verbinden.

Wir wissen aus Früherem, dass, wie ähnliche Elemente einander deplaciren und vertreten können, so auch Säuren einander, Basen einander zu deplaciren, zu vertreten vermögen, in Folge der verschiedenen Stärke des Vereinigungsstrebens (Seite 31). Aus dem kohlensauren Kalke wird die Kohlensäure durch Salpetersäure abgeschieden, frei gemacht:

Kalk + Kohlensäure, Salpetersäure geben Kalk + Salpetersäure, Kohlensäure.

Auf gleiche Weise wird aus salpetersaurem Silberoxyd das Silberoxyd durch die stärkere Base Natron abgeschieden:

Natron, Silberoxyd + Salpetersäure geben Natron + Salpetersäure, Silberoxyd

Der kohlensaure Kalk besteht aus 1 Mgt. Kalk und 1 Mgt. Kohlensäure, der salpetersaure Kalk besteht ebenfalls aus 1 Mgt. Kalk und 1 Mgt. Salpetersäure, daraus folgt, dass zur Zersetzung von 1 Mgt. kohlensauren Kalks (50) 1 Mgt. Salpetersäure erforderlich ist:

28 Kalk + 22 Kohlensäure, 54 Salpetersäure geben 28 Kalk + 54 Salpetersäure, 22 Kohlensäure

Aus gleichem Grunde wird 1 Mgt. salpetersaures Silberoxyd (170) durch 1 Mgt. Natron zersetzt:

31 Natron, 116 Silberoxyd + 54 Salpetersäure geben 31 Natron + 54 Salpetersäure, 116 Silberoxyd.

Es ist klar, dass bei diesen Substitutionszersetzungen die Mischungsgewichte der Salpetersäure und Kohlensäure, des Natrons und Silberoxyds als Aequivalente erscheinen oder Aequivalente sind. 54 Salpetersäure vertreten, bei der Zersetzung, 22 Kohlensäure; 116 Silberoxyd werden durch 31 Natron vertreten; 54 Salpetersäure und 22 Kohlensäure, 116 Silberoxyd und 31 Natron sind also, wie Mischungsgewichte, so auch Aequivalente. Wie bei den Elementen redet man daher auch bei den Verbindungen und namentlich bei den Basen und Säuren, von Aequivalenten und sehr gewöhnlich gebraucht man das Wort Aequivalent für Mischungsgewicht. Man sagt, der kohlensaure Kalk besteht aus 1 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Kohlensäure, wie man sagt, er besteht aus 1 Mgt. Kalk und 1 Mgt. Kohlensäure.

Wenn alle Salze aus 1 Mgt. Base und 1 Mgt. Säure zusammengesetzt wären, so würden natürlich die Mischungsgewichte der Basen und Säuren auch stets deren Aequivalente sein, wie in den aufgeführten Beispielen, denn es würde 1 Mgt. einer Säure oder Base stets an die Stelle von 1 Mgt. einer anderen Säure oder Base treten. Da nun aber nicht alle Salze aus 1 Mgt. Säure und Base bestehen, so erscheint das Mischungsgewicht nicht immer als das Aequivalent, denn es kann bei Sustitutionen 1 Mgt. einer Säure oder Base an die Stelle von 2 oder mehr Mgtn. einer anderen Säure

oder Base treten, gerade so, wie 1 Mgt. eines Elements an die Stelle von mehreren Mischungsgewichten eines anderen Elements treten kann. Es gilt für Säuren und Basen in dieser Beziehung alles das, was Seite 51 für die Elemente gesagt ist.

Wir haben oben zwei Salze kennen gelernt, welche aus Kali und Chromsäure bestehen, das eine aus 1 Mgt. Kali (47,1) und 1 Mgt. Chromsäure (50,3), das andere aus 1 Mgt. Kali und 2 Mgtn. Chromsäure (100,6). Jenes wird das neutrale, dieses das saure Salz genannt. Denken wir uns, dass 1 Mgt. des neutralen Salzes durch Schwefelsäure zersetzt werde, Schwefelsäure an die Stelle der Chromsäure trete, so deplacirt 1 Mgt. Schwefelsäure (40) 1 Mgt. Chromsäure (50,3), weil 1 Mgt. Kali vorhanden ist, mit welchem sich 1 Mgt. Schwefelsäure verbindet:

40 Schwefelsäure	geben	47,1 Kali + 40 Schwefelsäure
47,1 Kali + 50,3 Chromsäure		50,3 Chromsäure.

Denken wir, dass 1 Mgt. des sauren Salzes durch Schwefelsäure zerlegt werde, so ist dazu ebenfalls nur 1 Mgt. Schwefelsäure erforderlich, also nicht mehr als zur Zerlegung des neutralen Salzes, und es deplacirt hier 1 Mgt. Schwefelsäure (40) 2 Mgte. Chromsäure (100,6).

40 Schwefelsäure	geben	47,1 Kali + 40 Schwefelsäure
47,1 Kali + 100,6 Chromsäure		100,6 Chromsäure.

Weshalb das saure Salz nicht mehr Schwefelsäure bedarf, um zerlegt zu werden, als das neutrale, leuchtet ein. Weil die Menge der, zur Zerlegung erforderlichen Schwefelsäure, ganz unabhängig ist von der Menge der vorhandenen Chromsäure, nur abhängig von der Menge des vorhandenen Kalis und diese beträgt 1 Mgt. in einem Mischungsgewichte von jedem der beiden Salze.

Bei der Zersetzung des neutralen Salzes sind 40 Schwefelsäure ein Aequivalent für 50,3 Chromsäure; bei der Zersetzung des sauren Salzes sind 40 Schwefelsäure ein Aequivalent für 100,6 Chromsäure. Man erkennt, dass hier genau derselbe Fall vorliegt, wie bei der Zerlegung des rothen und des schwarzen Schwefelquecksilbers durch Eisen. 28 Eisen deplaciren aus rothem Schwefelquecksilber 100 Quecksilber, aus schwarzem Schwefelquecksilber 200 Quecksilber; 28 Eisen sind also ein Aequivalent für 100 und für 200 Quecksilber. Die Chemiker, welche ein grosses und ein kleines Aequivalent für Quecksilber annehmen, können nicht umhin, auch ein grosses und ein kleines Aequivalent für Chromsäure anzunehmen, denn die Gründe sind in beiden Fällen genau dieselben (Seite 51 [1]).

Es ist klar, dass die Mischungsgewichte der Basen und Säuren nur dann auch als ihre Aequivalente erscheinen, wenn bei Substitutionen das zerlegte Salz und das neu entstandene Salz analoge Salze sind, und will man nicht verschiedene Aequivalente für eine Base oder Säure annehmen, so muss man Aequivalente der Basen und Säuren die Gewichtsmengen nennen, welche einander in analogen Salzen vertreten, und das sind eben die

[1]) Die Zersetzung des chromsauren Kalis in angegebener Weise kommt in der Praxis nicht vor, ist nur angenommen, um zu zeigen, wozu die unpassende Anwendung des Wortes Aequivalent führt. Ich hätte anstatt Schwefelsäure auch Kieselflusssäure nennen können.

Mischungsgewichte. Das Salz, welches aus 47,1 Kali und 40 Schwefelsäure besteht, ist völlig analog dem Salze, welches aus 47,1 Kali und 50,3 Chromsäure besteht, beide Salze sind neutrale Salze von unzweifelhaft gleicher Constitution; 40 Schwefelsäure und 50,3 Chromsäure sind deshalb Aequivalente für einander.

Wenn alle neutralen Salze aus 1 Mgt. Säure und 1 Mgt. Base zusammengesetzt wären, wenn 1 Mgt. einer Säure stets mit 1 Mgt. einer Base ein neutrales Salz bildete, so würden wir sagen, Aequivalente der Basen und Säuren sind die Gewichtsmengen, in denen die Basen einander, die Säuren einander, in neutralen Salzen vertreten. Diese Gewichtsmengen wären dann natürlich die Mischungsgewichte; es fände keine Verschiedenheit zwischen Aequivalent und Mischungsgewicht statt. Aber die neutralen Salze bestehen nicht alle aus 1 Mgt. Base und 1 Mgt. Säure; daraus ergiebt sich wiederum eine Verschiedenheit zwischen Mischungsgewicht und Aequivalent, in manchen Fällen von Substitution, wenn man als Aequivalente ganz allgemein die einander vertretenden Gewichtsmengen betrachtet.

Man nennt diejenigen Säuren, von denen 1 Mgt. mit 1 Mgt. der Basen Natron, Kalk, Silberoxyd und ähnlichen, ein neutrales Salz bildet, einbasische Säuren; diejenigen Säuren, welche mit 2 Mgtn. der genannten Basen neutrale Salze bilden, zweibasische Säuren; diejenigen Säuren, welche mit 3 Mgtn. der genannten Basen neutrale Salze bilden, dreibasische Säuren. Aehnlich ist es mit den Basen, man hat einsäurige, zweisäurige, dreisäurige Basen, je nachdem 1 Mgt. derselben mit 1, 2 oder 3 Mgtn. einer einbasischen Säure ein neutrales Salz bildet.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure, 1 Mgt. derselben verbindet sich mit 1 Mgt. Natron, Kalk, Silberoxyd u. s. w. zu einem neutralen Salze. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, 1 Mgt. derselben giebt mit 3 Mgtn. der genannten Basen neutrale Salze. Während also das salpetersaure Silberoxyd aus 1 Mgt. Silberoxyd und 1 Mgt. Salpetersäure besteht, besteht das phosphorsaure Silberoxyd aus 3 Mgtn. Silberoxyd und 1 Mgt. Phosphorsäure. Mit derselben Menge Silberoxyd, mit welcher sich 1 Mgt. Salpetersäure verbindet, nämlich mit 1 Mgt. Silberoxyd verbindet sich also nur $^1/_3$ Mgt. Phosphorsäure; $^1/_3$ Mgt. Phosphorsäure kann daher aus salpetersaurem Silberoxyd 1 Mgt. Salpetersäure deplaciren, oder was dasselbe, 1 Mgt. Phosphorsäure vermag 3 Mgte. Salpetersäure abzuscheiden; $^1/_3$ Mgt. Phosphorsäure und 1 Mgt. Salpetersäure, oder 1 Mgt. Phosphorsäure und 3 Mgte. Salpetersäure sind Aequivalente für einander, können einander vertreten.

1 Mgt. Phosphorsäure
3 Mgte. Silberoxyd + 3 Mgte. Salpetersäure

geben

3 Mgte. Salpetersäure
3 Mgte. Silberoxyd + 1 Mgt. Phosphorsäure.

So ist es in allen Fällen, 1 Mgt. einer dreibasischen Säure ist äquivalent 3 Mgtn. einer einbasischen Säure, 1 Mgt. einer zweibasischen Säure ist äquivalent 2 Mgtn. einer einbasischen Säure.

Natron, Kali, Kalk, Silberoxyd sind einsäurige Basen, 1 Mgt. derselben bildet mit 1 Mgt. einer einbasischen Säure ein neutrales Salz. Das Eisen-

oxyd ist eine dreisäurige Base, 1 Mgt. desselben verbindet sich mit 3 Mgtn. einer einbasischen Säure zu einem neutralen Salze. Salpetersaures Natron besteht aus 1 Mgt. Natron und 1 Mgt. Salpetersäure; salpetersaures Eisenoxyd besteht aus 1 Mgt. Eisenoxyd und 3 Mgtn. Salpetersäure. Mit derselben Menge Salpetersäure, mit welcher sich 1 Mgt. Natron verbindet, nämlich mit 1 Mgt. Salpetersäure, verbindet sich nur $1/3$ Mgt. Eisenoxyd; $1/3$ Mgt. Eisenoxyd und 1 Mgt. Natron sind also Aequivalente für einander; 1 Mgt. Eisenoxyd ist äquivalent mit 3 Mgtn. Natron; um 1 Mgt. Eisenoxyd aus einem neutralen Salze abzuscheiden, bedarf man 3 Mgte. Natron:

3 Mgte. Natron
1 Mgt. Eisenoxyd + 3 Mgte. Salpetersäure

geben

3 Mgte. Natron + 3 Mgte. Salpetersäure
1 Mgt. Eisenoxyd.

So in allen Fällen, 1 Mgt. einer dreisäurigen Base ist äquivalent 3 Mgtn. einer einsäurigen Base; 1 Mgt. einer zweisäurigen Base ist äquivalent 2 Mgtn. einer einsäurigen Base.

Da 1 Mgt. Eisenoxyd 3 Mgte. einer einsäurigen Base vertreten kann, und da 1 Mgt. Phosphorsäure 3 Mgte. einer einbasischen Säure vertreten kann, so wird natürlich 1 Mgt. Eisenoxyd mit 1 Mgt. Phosphorsäure ein neutrales Salz bilden.

Man erkennt, dass die Mischungsgewichte der zu derselben Gruppe gehörenden Basen und Säuren einander äquivalent sind. Braucht man daher allgemein bei den Basen und Säuren das Wort Aequivalent für Mischungsgewicht, wie es üblich, so meint man eben nur die Aequivalenz der Mischungsgewichte der zu derselben Gruppe gehörenden Basen und Säuren. Wenn man von 1 Aeq. Phosphorsäure redet, so meint man die Menge Phosphorsäure, welche einer andern dreibasischen Säure äquivalent ist, das ist eben 1 Mgt.: — 1 Aeq. Salpetersäure ist die Menge Salpetersäure, welche einer andern einbasischen Säure äquivalent ist, nicht aber die Menge der Salpetersäure, welche mit 1 Aeq., das ist 1 Mgt., Phosphorsäure äquivalent ist. 1 Aeq. Eisenoxyd ist die Menge Eisenoxyd, welche eine andere dreisäurige Base zu vertreten vermag, nicht die Menge, welche eine einsäurige Base vertritt. Macht man diese Beschränkung nicht, so ist man genöthigt, verschiedene Aequivalente für Basen und Säuren oder für deren Elemente anzunehmen, wie sich ergeben wird, wenn wir die vorhin erwähnte Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyds durch Natron nochmals ins Auge fassen.

3 Mgte. Natron enthalten 3 Mgte. Natrium und 3 Mgte. Sauerstoff; 1 Mgt. Eisenoxyd enthält 2 Mgte. Eisen und 3 Mgte. Sauerstoff. Das Eisenoxyd, was bei der Zersetzung des salpetersauren Eisenoxyds durch Natron abgeschieden wird, und das an seine Stelle tretende Natron enthalten also dieselbe Menge von Sauerstoff (3 Mgte.) aber eine verschiedene Menge Metall, das Eisenoxyd 2 Mgte. Eisen, das Natron 3 Mgte. Natrium. Man kann daher sagen, bei der Zersetzung werden 2 Mgte. Eisen durch 3 Mgtn. Natrium vertreten, 3 Mgte. Natrium sind hier äquivalent mit 2 Mgte. Eisen. Nennt man nun ganz allgemein die einander vertretenden Gewichtsmengen, Aequivalente, so muss man aus den 2 Mgte. Eisen (2 . 28)

3 Aeq. Eisen machen, von denen dann jedes natürlich $^2/_3$ des Mischungsgewichts, also 18,66 ist $\left(\frac{28 . 2}{3}\right)$. Bei der Zersetzung der Eisenoxydulsalze zeigt sich aber die Zahl 28, wie als Mischungsgewicht so auch als Aequivalent des Eisens und man ist deshalb genöthigt, zwei verschiedene Aequivalente des Eisens anzunehmen, ein grosses, 28, und ein kleines, 18,66. Das Eisenoxydul besteht dann aus einem grossen Aequivalente Eisen und 1 Aeq. Sauerstoff; das Eisenoxyd besteht aus einem kleinen Aequivalente Eisen und 1 Aeq. Sauerstoff. Wenn man mit den chemischen Formeln vertraut ist, lässt sich die Sache anschaulicher machen (siehe unten). Ich hebe nochmals hervor, dass der Grund, weshalb das schwefelsaure Eisenoxyd 3 Mgte. Natron bedarf, um zersetzt zu werden, der ist, dass das Salz 3 Mgte. Schwefelsäure enthält; wie viel Eisenoxyd es enthält, ist gleichgültig.

Nachdem nun das Quantitative bei der chemischen Vereinigung der Körper besprochen worden ist, nachdem bewiesen worden ist, dass die Körper, einfache und zusammengesetzte, sich in mehr als einem Verhältnisse mit einander verbinden können und zwar, nach dem Gesetze der Multipeln, in Mischungsgewichten oder Aequivalenten, ist es nun möglich, die, Seite 20 in ihren Umrissen gezeichnete Nomenclatur, die Bildung der Namen für die chemischen Verbindungen, noch weiter auszuführen.

Wie a. a. O. gesagt ist, werden die Säuren, welche der Sauerstoff mit anderen Elementen bildet, die Sauerstoffsäuren, auf die Weise benannt, dass man das Wort Säure dem Namen des Elements anhängt, z. B. Borsäure, Kohlensäure. Wie man die verschiedenen Säuren benennt, welche ein und dasselbe Element mit Sauerstoff bildet, ergiebt sich deutlich aus der Benennung der verschiedenen Säuren des Chlors; man hat hier Ueberchlorsäure, Chlorsäure, Unterchlorsäure, chlorige Säure, unterchlorige Säure und es ist wohl überflüssig hinzuzufügen, dass die Ueberchlorsäure die sauerstoffreichste, die unterchlorige Säure die sauerstoffärmste dieser Säuren ist. So giebt es eine Arsensäure und eine arsenige Säure, eine Phosphorsäure, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure u. s. w.

Die Basen, welche der Sauerstoff bildet, die Sauerstoffbasen, und er bildet solche, wie ich nochmals hervorhebe, nur mit Metallen, werden Oxyde und Oxydule genannt. Giebt es zwei Basen ein und desselben Metalles, so erhält die sauerstoffreichere den Namen Oxyd, die sauerstoffärmere den Namen Oxydul, z. B. Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul; Eisenoxyd, Eisenoxydul.

Die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Metalle heissen Superoxyde, wenn sie mehr Sauerstoff enthalten, als die basischen Sauerstoffverbindungen des betreffenden Metalls, sie heissen Suboxyde, im Fall sie weniger Sauerstoff enthalten als diese, z. B. Bleisuboxyd, Bleisuperoxyd.

Ob man die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle Oxydul, Oxyd oder Superoxyd nennt, hängt von der Menge des Sauerstoffs und ihrem chemischen Verhalten ab. Man hat Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Wasserstoffsuperoxyd.

Noch bezeichnender ist es, wenn man durch die Namen der basischen und indifferenten Sauerstoffverbindungen, den Betrag des Sauerstoffgehalts ausdrückt, wenn man im Namen ausspricht, wie viel Aequivalente (Mischungs-

gewichte) Sauerstoff auf ein Aequivalent (Mischungsgewicht) des anderen Elements kommen. Zinnbisoxyd ist demnach die Verbindung von 1 Aeq. Zinn und 2 Aeq. Sauerstoff; Eisensesquoxyd (oder Eisensesquioxyd) die Verbindung von 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff. Ein Teroxyd ist die (nicht saure) Verbindung von 1 Aeq. Metall mit 3 Aeq. Sauerstoff.

Die Verbindungen des Schwefels mit den anderen Elementen, die Sulfurete (Sulfobasen und indifferente Verbindungen) und die Sulfide (die Sulfosäuren) werden sehr gewöhnlich auf diese eben erwähnte Weise benannt, das heisst unter Anwendung der Worte bis, ter, quater u. s. w. oder di, tri, tetra u. s. w. Eisensulfuret ist die Verbindung von 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Schwefel, Eisenbissulfuret die Verbindung von 1 Aeq. Eisen und 2 Aeq. Schwefel. Antimonquinquiessulfid oder Antimonpentasulfid ist die Verbindung von 1 Aeq. Antimon mit 5 Aeq. Schwefel; Kupfersemisulfuret, auch Kupfersubsulfuret, ist die Verbindung von 2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Schwefel, sie enthält auf 1 Aeq. Kupfer $^1/_2$ Aeq. Schwefel. Die den Säuren des betreffenden Elements entsprechenden Schwefelverbindungen werden auch wohl Supersulfide und Supersulfüre genannt. Gleichbedeutend mit Eisensulfuret ist Einfach-Schwefeleisen, gleichbedeutend mit Eisenbissulfuret ist Zweifach-Schwefeleisen, gleichbedeutend mit Antimonquinquiessulfid ist Fünffach-Schwefelantimon, gleichbedeutend mit Kupfersemisulfuret ist Halb-Schwefelkupfer. Verbindungen von Sulfureten mit Oxyden heissen Oxysulfurete. — Für die Namen der Verbindungen des Selens gilt dasselbe, was für die Namen der Schwefelverbindungen gesagt ist.

Die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods und Fluors mit anderen Elementen nennt man Chlorüre, Bromüre u. s. w., wenn sie dem Oxydule des betreffenden Elements analog zusammengesetzt sind, Chloride, Bromide, u. s. w., wenn sie dem Oxyde entsprechen, Superchlorüre und Superchloride, wenn sie den Säuren entsprechen. Eisenchlorür ist dem Eisenoxydul analog; wie letzteres aus 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Sauerstoff besteht, so besteht ersteres aus 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Chlor; Eisenchlorid besteht aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Chlor, es entspricht dem Eisenoxyde, das aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt ist. Quecksilberjodür ist dem Quecksilberoxydul, Quecksilberjodid dem Quecksilberoxyd analog oder proportional. Auch hier wird sehr zweckmässig der Aequivalent-Betrag des Gehalts an Chlor, Brom, Jod u. s. w. ausgedrückt, z. B. Eisensesquichlorid, Zinnbischlorid, Antimonterjodid. Gleichbedeutend sind wieder Anderthalb Chloreisen, Zweifach Chlorzinn, Dreifach Jodantimon. — Verbindungen von Chloriden, Jodiden u. s. w. mit Oxyden heissen Oxychloride, Oxyjodide u. s. w., von Chloriden, Jodiden u. s. w. mit Säuren Acichloride, Acijodide u. s. w.

Bei der Benennung der Verbindungen des Phosphors, Bors, Kiesels, Stickstoffs, Kohlenstoffs mit den übrigen Elementen, den Phosphoreten, Boreten u. s. w., giebt man, wenn nöthig, ebenfalls im Namen das Aequivalent-Verhältniss an. Die Verbindung von 4 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Phosphor kann z. B. Quaterkupferphosphoret genannt werden, womit gleichbedeutend Viertel-Phosphorkupfer. Die Verbindung von 3 Aeq. Wolfram und 1 Aeq. Stickstoff ist hiernach Terwolframnitret.

Ueber die Benennung der Verbindungen höherer Ordnung, der Amphidsalze, der Doppelsalze u. s. w., braucht dem, was darüber Seite 21 gesagt ist, nur Weniges hinzugefügt zu werden; es werden einige Beispiele

ausreichen, um die genauere Benennung zu erläutern. Chromsaures Kali ist ein aus Chromsäure und Kali bestehendes Salz, das neutrale Salz; zweifach chromsaures Kali ist ein Salz, was doppelt so viel Chromsäure als das neutrale Salz enthält, ist ein saures Salz, ein zweifachsaures. Gleichbedeutend sind Kalichromat und Kalibischromat oder Kalibichromat. Kohlensaures Natron und doppeltkohlensaures Natron, oder Natroncarbonat und Natronbicarbonat sind danach von selbst verständlich. Drittelessigsaures Bleioxyd oder dreifachbasisches essigsaures Bleioxyd ist ein Salz, was nur ein Drittheil so viel Säure, als das neutrale enthält, oder dreimal so viel Base als dies. — Das Doppelhaloidsalz aus 1 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq Chlorcadmium heisst Kalium-Cadmiumchlorid; das Doppelsalz von 1 Aeq. Chlorkalium und 2 Aeq. Cadmiumchlorid heisst Kalium-Biscadmiumchlorid.

Ohngeachtet die deutsche Nomenclatur für die chemischen Verbindungen weit entfernt davon ist, die consequente Durchführung eines Princips zu sein, ohngeachtet ein und dieselbe Verbindung recht verschiedene Namen haben kann, so ist doch im Allgemeinen die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung aus dem Namen deutlich genug zu ersehen, und der Name ist immer um so besser, je besser er die Constitution der Verbindung ausdrückt. Schwefeleisen bezeichnet eine Verbindung des Eisens mit Schwefel; Einfach-Schwefeleisen lässt erkennen, dass die Verbindung aus 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Schwefel besteht; Eisensulfuret drückt dasselbe aus, giebt aber zugleich an, dass die Verbindung keinen sauren Charakter hat, sie würde sonst Sulfid genannt werden. So ist Antimonsulfid bezeichnender als Schwefelantimon, Antimontersulfid aber noch bezeichnender als Antimonsulfid. Eisenchlorid bezeichnet die Verbindung des Eisens mit Chlor, welche dem Eisenoxyde analog zusammengesetzt ist; man muss also die Constitution des Eisenoxyds kennen, um zu wissen, wie viel Aequivalente Eisen und Chlor darin vereinigt sind; Eisensesquichlorid drückt die Constitution vollkommen deutlich aus, giebt an, dass die Verbindung auf 1 Aeq. Eisen $1^1/_2$ Aeq. Chlor enthält, also auf 2 Aeq. Eisen 3 Aeq. Chlor.

Jede sogenannte rationelle Nomenclatur entspricht begreiflich einer Ansicht über die Constitution der Verbindungen, das heisst einer Ansicht über die Anordnung der Bestandtheile in den Verbindungen. Der Name schwefelsaurer Kalk bezeichnet z. B., dass man den Körper für eine Verbindung von Schwefelsäure und Kalk nimmt; denkt man sich die Elemente in dem Körper auf andere Weise gruppirt, so muss natürlich auch ein entsprechender Name an die Stelle treten.

Weit deutlicher noch als durch die Namen wird die Zusammensetzung und die Constitution der Verbindungen, die Anordnung der Elemente in den Verbindungen, durch die chemischen Formeln ausgedrückt. Die Chemiker benutzen nämlich eine höchst einfache und leicht verständliche Zeichensprache, mit der man sich so vollkommen vertraut machen muss, dass man die Zeichen so gut wie die Schrift versteht.

Schon in früherer Zeit brauchte man in der Chemie gewisse Zeichen für manche Körper, theils als Abkürzung, theils um die Wissenschaft mit einem alchymistischen Nimbus zu umgeben. So ist es ziemlich bekannt,

dass die wenigen früher bekannten Metalle die Zeichen der Sonne, des Mondes und der Planeten, so wie auch wohl deren Namen erhielten, nämlich:

Gold.	Silber.	Quecksilber.	Kupfer.	Eisen.	Zinn.	Blei.
☉	☽	☿	♀	♂	♃	♄
Sol.	Luna.	Mercurius.	Venus.	Mars.	Jupiter.	Saturn.

Jetzt bezeichnet man die Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen und fügt, wo die Namen mehrerer Elemente mit demselben Buchstaben anfangen, noch einen unterscheidenden Buchstaben hinzu. In der Tabelle für die Mischungsgewichte (Aequivalente) der Elemente, Seite 47, sind diese Zeichen mitgetheilt. Weshalb die lateinischen Namen gewählt sind, braucht wohl kaum erläutert zu werden; nur dadurch ist es möglich, dass die chemische Zeichensprache bei allen Nationen dieselbe ist. Das Zeichen Fe (Ferrum) bezeichnet in Deutschland, England, Frankreich u. s. w. das Eisen. Wollte jede Nation die Anfangsbuchstaben des Namens der eigenen Sprache zur Bezeichnung des Eisens nehmen, so würde das Metall bei uns das Zeichen E (Eisen), in England das Zeichen I (Iron), in Frankreich das Zeichen F (Fer) bekommen. So in anderen Fällen, z. B. Blei, Lead, Plomb. Einige wenige Abweichungen rühren davon her, dass z. B. die französischen Chemiker den Stickstoff (Nitrogenium) Azote (Azotum) nennen, ihm daher nicht das Zeichen N, sondern das Zeichen Az geben; das Beryllium nennen sie Glycinium, es erhält deshalb das Zeichen G.

Die Zeichen bedeuten nun aber mehr als den blossen Namen des Elements, sie bedeuten 1 Aequivalent (Mischungsgewicht) des Elements. Die Verbindungen der Elemente bezeichnet man durch Nebeneinanderstellen der Zeichen der Elemente. FeS ist die Verbindung von 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Schwefel, ist Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfuret; NaCl ist die Verbindung von 1 Aeq. Natrium und 1 Aeq. Chlor, ist Chlornatrium, Kochsalz; HO ist die Verbindung von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, ist Wasser.

Kommen in einer Verbindung mehrere Aequivalente der Elemente vor, so drückt man dies durch eine kleine Zahl aus, welche rechts und unten an das Zeichen gesetzt wird. FeS_2 ist Zweifach-Schwefeleisen, Eisenbissulfuret, die Verbindung von 1 Aeq. Eisen und 2 Aeq. Schwefel; Fe_2Cl_3 ist Eisenchlorid, Eisensesquichlorid, die Verbindung von 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Chlor; SO_3 ist Schwefelsäure, die Verbindung von 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff; $C_{12}H_{11}O_{11}$ ist die Formel für den gewöhnlichen Zucker.

Die Amphidsalze bezeichnet man durch Nebeneinanderstellen der Formeln für die Base und Säure und Dazwischensetzen eines Kommas (oder eines Punktes), z. B. KaO,SO_3 — CuO,NO_5 — $CaO.CO_2$. Die Base wird stets vorangestellt. Da die Hydrate der Säuren und Basen streng genommen zu den Amphidsalzen gehören, so werden sie auf gleiche Weise bezeichnet, z. B. HO,SO_3 — KaO,HO. Auf gleiche Weise bezeichnet man auch die Doppel-Haloidsalze, die Verbindungen zweier Chloride, Jodide u. s. w., z. B. KaCl, ZnCl. — Enthalten die Salze Krystallwasser, so verbindet man die Formel für das Wasser mit der Formel für die Salze durch das Zeichen $+$, z. B. $CuO,SO_3 + 5HO$, was eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 5 Aeq. Wasser bezeichnet. Oft

braucht man in diesen Fällen auch das Zeichen Aq. oder aq. (Aqua) für das Wasser, z. B. $CuO, SO_3 + 5\,aq$.

Zur Bezeichnung der Doppel-Amphidsalze werden die Formeln für die Salze, in Klammern eingeschlossen, durch das Zeichen + mit einander verbunden, z. B. $(KaO, SO_3) + (ZnO, SO_3) + 6\,HO$.

Da die Sauerstoffverbindungen die häufigsten und verbreitetsten aller Verbindungen sind, man mit diesen also sehr oft zu thun hat, so wendet man für diese nicht selten eine abgekürzte Bezeichnungsweise an. Man bezeichnet nämlich die Anzahl der in der Verbindung vorhandenen Aequivalente Sauerstoff durch Punkte über dem Zeichen der anderen Elemente. $\dot{H}$ ist gleichbedeutend mit HO; $\dddot{S}$ ist gleich SO_3; $\dot{C}a\ddot{C}$ ist CaO, CO_2 u. s. w. In ähnlicher abgekürzter Weise bezeichnet man auch wohl die Anzahl der Aequivalente Schwefel in einer Verbindung durch Kommata. $\overset{''}{Fe}$ ist FeS_2, $\overset{'''''}{Sb}$ ist SbS_5. Da man indess die Kommata über dem Zeichen jetzt auch für einen anderen Zweck benutzt, so muss man sich vor Irrthum hüten.

Besonders für die abgekürzte Bezeichnung der Anzahl der Aequivalente Sauerstoff und Schwefel werden 2 Aequivalente eines Elements häufig mittelst eines Striches durch das Zeichen angedeutet. $\dddot{F\!\!\!/e}$ ist Fe_2O_3, $\dddot{A\!\!\!/l}$ ist Al_2O_3.

Wenn man für ein Element verschiedene Aequivalente nimmt, so erhält das grössere Aequivalent ein grosses Zeichen, das kleinere, ein kleines Zeichen. $hg = 100$, $Hg = 200$ (Seite 51); $Fe = 28$, $fe = 18{,}66$ (S. 58).

Die zusammengesetzten Radicale bekommen, wie besondere Namen, so auch besondere, den Zeichen der Elemente ähnliche Zeichen. Das Radical C_2N, das Cyan, hat das Zeichen Cy und wird mit diesem in die Formeln eingeführt; $KaCy$ ist KaC_2N. Das Radical H_4N, das Ammonium, hat das Zeichen Am; $AmCl$ ist also H_4NCl. Das Radical C_4H_5, Aethyl genannt, wird Ae bezeichnet u. s. w.

Wie man sieht, ist die Zeichensprache der Chemiker höchst einfach und deshalb höchst verständlich. Sie ist bei dem Mangel einer consequenten Nomenclatur ganz unentbehrlich und es ist deshalb eben unerlässlich, dass man sich dieselbe aneigne. Wenn man an die Ableitung der Zeichen für die Elemente denkt, so wird für das Verstehen der Zeichen das Gedächtniss kaum in Anspruch genommen, und hat man dann die Aequivalente der bekannteren einfachen Stoffe dem Gedächtnisse eingeprägt (S. 49), was keine hohe Forderung, so ist man im Stande, aus einer Formel nicht allein die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung zu erkennen.

Wie viel Worte sind nöthig, um dasselbe zu sagen, was ein Blick auf die Formel: $(KaO, SO_3) + (ZnO, SO_3) + 6\,HO$ sofort zeigt! Die Formel lehrt, dass eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kali, 1 Aeq. schwefelsaurem Zinkoxyd und 6 Aeq. Wasser vorliegt; sie belehrt auch über die Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile, sie giebt an, dass das Kali aus 1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Sauerstoff, die Schwefelsäure aus 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff besteht u. s. w.

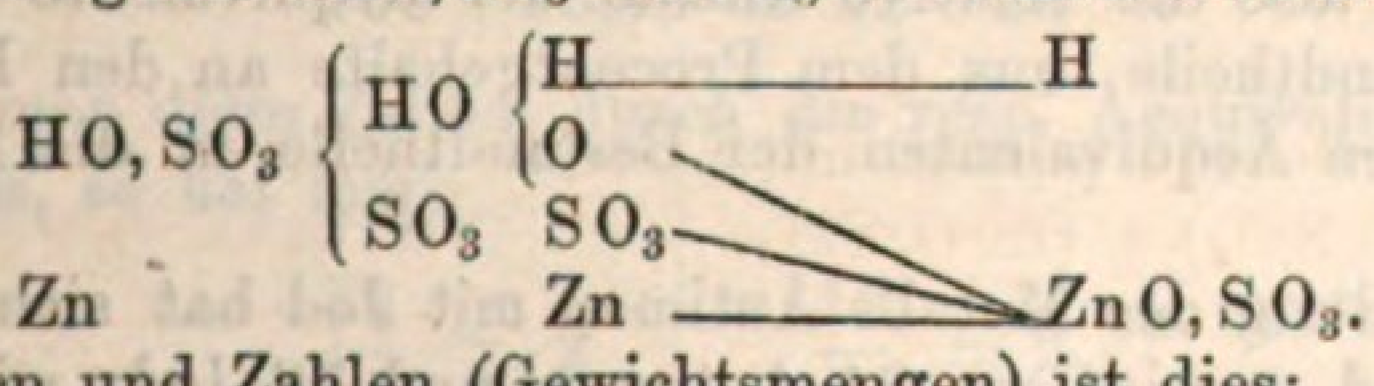
Mittelst der Zeichen und Formeln lassen sich nun auch die chemischen Processe weit besser erläutern als mit Worten, sie lassen sich gleichsam den Augen vorführen. Die oft erwähnte Zersetzung des Zinnobers durch

Eisen stellt sich auf folgende Weise dar: HgS und Fe geben FeS und Hg. Man sieht sofort, dass eine Verbindung von 100 Quecksilber (1 Aeq.) und 16 Schwefel (1 Aeq.) durch 28 Eisen (1 Aeq.) zerlegt wird. — Die Wechselzersetzung zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid wird ausgedrückt durch: KaJ und HgCl geben KaCl und HgJ; ein Blick zeigt, dass Chlor und Jod die Plätze tauschen. — Natron (Natriumoxyd) und Eisenchlorür zersetzen sich wie folgt: NaO und FeCl geben: NaCl und FeO. Natrium und Eisen tauschen die Plätze, an die Stelle von 1 Aeq. Eisen tritt 1 Aeq. Natrium. Natron und Eisenchlorid zersetzen sich wechselseitig in gleicher Weise: 3 NaO und Fe_2Cl_3 geben: 3 NaCl und Fe_2O_3. Hier werden 2 Aeq. Eisen durch 3 Aeq. Natrium vertreten, aber keineswegs in einer analogen Verbindung. Soll auch in diesem Falle von Aequivalenz zwischen Eisen und Natrium geredet werden, so ist es erforderlich, aus 2 Aeq. Eisen 3 Aeq. Eisen zu machen, damit 1 Aeq. Natrium an die Stelle von 1 Aeq. Natrium trete, so ist es erforderlich, im Eisenchloride und Eisenoxyde, ein anderes Aequivalent für Eisen anzunehmen, also im Eisenchlorüre und Eisenoxydule, nämlich ein kleineres, das $^2/_3$ des grösseren ist ($28 \cdot {}^2/_3 = 18{,}66 = fe$). Die Zersetzung des Chlorids ist dann: 3 NaO und fe_3Cl_3 geben: 3 NaCl und fe_3O_3 oder, was dasselbe, NaO und feCl geben: NaCl und feO. Die Zersetzung ist dann gleich der des Chlorürs, 1 Aeq. Natrium tritt in beiden Fällen an die Stelle von 1 Aeq. Eisen, aber beim Chlorür an die Stelle eines grossen Aequivalents, beim Chlorid an die Stelle eines kleinen Aequivalents (vergl. oben Seite 58).

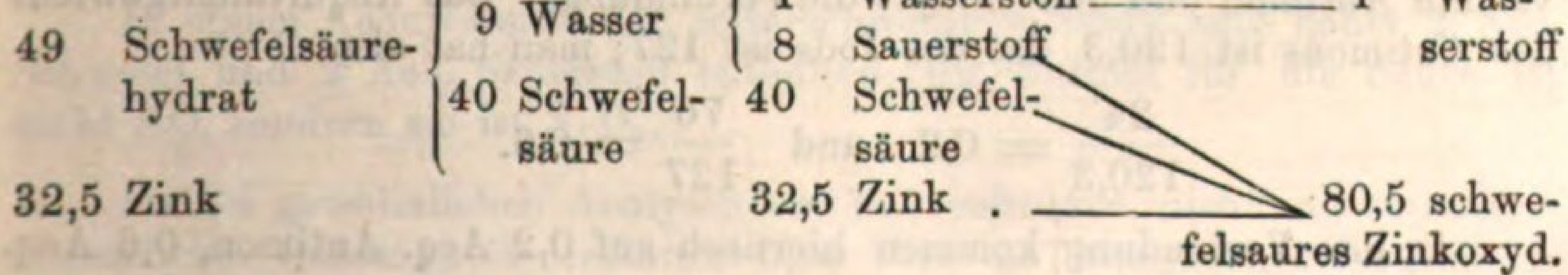
Trägt man Jod in Kalilauge ein (Lösung von Kalihydrat), so entstehen Jodkalium und jodsaures Kali und das Hydratwasser des Kalihydrats wird frei: 6 (KaO, HO) und 6 J geben 5 KaJ und KaO, JO_5 und 6 HO. Da, wie man sieht, das Wasser des Kalihydrats ausser Spiel bleibt, so lässt man es wohl unberücksichtigt, schreibt: 6 KaO und 6 J geben: 5 KaJ und KaO, JO_5.

Die Darstellung der Zersetzungsprocesse in Zeichen und Formeln macht recht deutlich, dass Zersetzungen in veränderter Gruppirung der Elemente bestehen. Hat man diese Ueberzeugung gewonnen, so ist man Chemiker. Zur Controle der Richtigkeit solcher Darstellungen der Processe, summire man die Zahl der Aequivalente der wirkenden Elemente, vor dem Processe und nach demselben. 6 KaO und 6 J sind 6 Ka 6 O 6 J; 5 KaJ und KaO, JO_5 sind ebenfalls 6 Ka 6 O 6 J.

Anfängern sucht man den Vorgang bei den Processen oft noch anschaulicher zu machen. Anstatt z. B. den Vorgang bei der Einwirkung von metallischem Zink auf verdünntes Schwefelsäurehydrat auszudrücken durch: HO, SO_3 und Zn geben ZnO, SO_3 und H, thut man dies auf folgende Weise:



In Worten und Zahlen (Gewichtsmengen) ist dies:



Wie man aus der in Formeln, das ist in Aequivalenten, ausgedrückten Zusammensetzung einer Verbindung die procentische Zusammensetzung der Verbindung berechnet, braucht wohl kaum erläutert zu werden. Das Kochsalz ist: NaCl, besteht also aus 1 Aeq. Natrium und 1 Aeq. Chlor, das ist aus 23 Natrium und 35,5 Chlor. 58,5 Kochsalz (23 + 35,5) enthalten daher 23 Natrium und 35,5 Chlor, wie viel Natrium und Chlor ist in 100 Kochsalz enthalten? Dies ist die einfache Rechnung. Man hat 58,5 : 23 = 100 : 39,3 (Natrium) und 58,5 : 35,5 = 100 : 60,7 (Chlor).

Die Formel für den Zucker ist: $C_{12}H_{11}O_{11}$; der Zucker besteht daher aus

$$\begin{array}{r l} 12 . 6 = 72 & \text{Kohlenstoff} \\ 11 . 1 = 11 & \text{Wasserstoff} \\ 11 . 8 = 88 & \text{Sauerstoff} \\ \hline 171 & \end{array}$$

Das Aequivalent des Zuckers, nämlich die Summe der Aequivalentgewichte der Bestandtheile, ist also 171. In 171 Zucker sind 72 Kohlenstoff 11 Wasserstoff 88 Sauerstoff enthalten, wie viel in 100, das ist die Rechnung. Man erhält 42,1 Kohlenstoff 6,4 Wasserstoff 51,5 Sauerstoff.

Eben so leicht verständlich ist, wie aus der procentischen Zusammensetzung einer Verbindung, die Formel für dieselbe berechnet wird, das ist das Verhältniss, in welchem die Aequivalente der Bestandtheile in der Verbindung vorkommen. — Durch eine Untersuchung auf die quantitative Zusammensetzung, durch eine quantitative Analyse, seien in einem Körper 86,58 Blei und 13,42 Schwefel gefunden worden. Da nun 103,5 Gewichtstheile Blei 1 Aeq. Blei repräsentiren, so entsprechen 86,58 Blei 0,836 Aeq. Blei und da 16 Gewichtstheile Schwefel 1 Aeq. Schwefel repräsentiren, so entsprechen 13,42 Schwefel 0,838 Aeq. Schwefel, nach den Ansätzen:

$$103{,}5 : 1 = 86{,}58 : 0{,}836$$
$$16 : 1 = 13{,}42 : 0{,}838$$

Auf 0,836 Aeq. Blei kommen in der Verbindung also 0,838 Aeq. Schwefel. Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass die Verbindung auf 1 Aeq. Blei 1 Aeq. Schwefel enthalte. Die aus der Analyse berechneten Zahlen sind zwar einander nicht völlig gleich, aber das Verhältniss 1 : 1 ergiebt sich ohne Frage daraus, da bei Verbindungen der Art nur sehr einfache Verhältnisse vorkommen.

Man erfährt also die relative Anzahl der Aequivalente (Mischungsgewichte) der Bestandtheile, aus dem Procentgehalte an den Bestandtheilen, wenn man mit den Aequivalenten der Bestandtheile in die Procentgehalte dividirt.

Eine Verbindung des Metalls Antimon mit Jod hat sich bei der Analyse als bestehend gezeigt aus 24 Antimon und 76 Jod; wie viel Aequivalente Antimon und Jod enthält die Verbindung? Das Aequivalentgewicht des Antimons ist 120,3, das des Jods ist 127; man hat also:

$$\frac{24}{120{,}3} = 0{,}2 \text{ und } \frac{76}{127} = 0{,}6.$$

In der Verbindung kommen hiernach auf 0,2 Aeq. Antimon, 0,6 Aeq.

Jod; die letztere Zahl ist das Dreifache der ersteren, die Verbindung ist also aus 1 Aeq. Antimon und 3 Aeq. Jod zusammengesetzt. Wäre die Analyse so ungenau gewesen, dass sie 23 Antimon und 77 Jod ergeben hätte, so bekäme man $\frac{23}{120,3} = 0,19$ und $\frac{77}{127} = 0,61$; das Verhältniss 1 : 3 würde dann demungeachtet unzweifelhaft sein, da das Verhältniss von 19 : 61 nie vorkommt.

In den anorganischen Verbindungen finden wir am häufigsten 1 Aequivalent des einen Körpers mit 1, 2, 3, 4, 5, 7 Aequivalenten eines anderen Körpers vereinigt oder 2 Aeq. des einen Bestandtheils mit 1, 3, 5, 7 Aeq. des andern; nur in den wasserhaltigen Salzen kommt oft eine grössere Anzahl von Aequivalenten Wasser vor; im Alaun z. B. 24 Aeq. — In den organischen Verbindungen stossen wir auf minder einfache Verhältnisse; der Zucker enthält, wie oben angegeben, 12 Aeq. Kohlenstoff, 11 Aeq. Wasserstoff, 11 Aeq. Sauerstoff.

Ich hebe nochmals hervor, dass man auf angegebene Weise, nämlich indem man die Procentgehalte durch die Aequivalente der Bestandtheile dividirt, nur das Verhältniss erfährt, in welchem die Aequivalente in der Verbindung vorkommen, also die relative Zahl der Aequivalente. Um die absolute Anzahl der Aequivalente zu erfahren, muss das Aequivalent der Verbindung bekannt sein. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Es giebt eine Säure des Schwefels, welche aus 66,67 Schwefel und 33,33 Sauerstoff besteht, es ist dies die unterschweflige Säure. Dividirt man diese Zahlen resp. durch die Aequivalente des Schwefels und Sauerstoffs, so erhält man:

$$\frac{66,67}{16} = 4,16 \qquad \frac{33,33}{8} = 4,16.$$

Es zeigt sich also, dass Schwefel und Sauerstoff in der Säure in dem Verhältnisse von 1 Aeq. : 1 Aeq. stehen. Die einfachste Formel für die Säure wäre demnach: SO. Das Aequivalent der Säure ist 48, das heisst, in denjenigen Salzen der Säure, welche man als bestehend aus 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Säure annehmen muss, kommen auf 1 Aeq. Base, z. B. auf 31 Natron (NaO), 48 Säure. Berechnet man nun aus der procentischen Zusammensetzung, wie viel Schwefel und Sauerstoff in 48 der Säure enthalten sind, so erfährt man: 32 Schwefel und 16 Sauerstoff, nach dem Ansatze:

$$100 : 66,67 = 48 : 32$$
$$100 : 33,33 = 48 : 16$$

und dividirt man diese Zahlen durch die resp. Aequivalente des Schwefels und Sauerstoffs, so hat man:

$$\frac{32}{16} = 2 \qquad \frac{16}{8} = 2.$$

In einem Aequivalente der unterschwefligen Säure sind daher 2 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, die Formel für die Säure ist nicht SO, sondern sie ist S_2O_2.

Da bei gewöhnlichen Analysen von Verbindungen, nicht mit so ausserordentlicher Genauigkeit verfahren wird, wie bei Analysen, welche ausge-

führt werden, um die Aequivalente der Elemente zu ermitteln, so benutzt man die Resultate jener Analysen eben nur um zu erfahren, in welchem Verhältnisse die Aequivalente der Bestandtheile in der Verbindung vorkommen und daraus berechnet man dann die genauere procentische Zusammensetzung.

Die Analyse der oben erwähnten Verbindung von Blei und Schwefel (Schwefelblei) hat ergeben, dass sie eine Verbindung von 1 Aeq. Blei (103,5), und 1 Aeq. Schwefel (16) ist; die daraus berechnete Zusammensetzung ist: 86,61 Blei, 13,39 Schwefel, während die Analyse 86,58 Blei, 13,42 Schwefel darin ergab, in Folge der unvermeidlichen Versuchsfehler. Jene Zusammensetzung wird die berechnete, diese die gefundene genannt; je besser letztere mit der ersteren stimmt, desto genauer wurde analysirt. Es leuchtet ein, dass je grösser die Aequivalente der Elemente einer Verbindung sind, desto weniger genau das Resultat der Analyse der Verbindung sein kann, ehe sich die Aequivalent-Zusammensetzung aus derselben nicht erkennen lässt. Man berücksichtige z. B. dass 103,5 Blei erst 1 Aeq. Blei sind, dass aber 1 Wasserstoff schon 1 Aeq. Wasserstoff ist.

Auf welche Weise im Allgemeinen die Mischungsgewichte oder Aequivalente der Elemente festgestellt worden sind, dies ist früher Seite 42 u. f. erläutert worden, wo davon die Rede war, was man unter Mischungsgewichten und Aequivalenten zu verstehen habe. Es drängt sich nun die Frage auf, kann über den Betrag, die Grösse des Mischungsgewichtes (Aequivalentes) eines Elements, nie ein Zweifel sein. Die Frage wird schon durch die Seite 47 mitgetheilte Tabelle der Mischungsgewichte (Aequivalente) beantwortet; es zeigt sich, dass in der Tabelle bei manchen Elementen zwei Mischungsgewichte angegeben sind.

Gäbe es völlig sichere Kennzeichen für die in einer Verbindung enthaltene Anzahl von Mischungsgewichten oder Aequivalenten, wäre es, wenn man so sagen darf, den Verbindungen an die Stirn geschrieben, wie viele Aequivalente oder Mischungsgewichte der Elemente darin vorkommen, so würde man über die relativen Gewichte der Aequivalente — das Wort gleichbedeutend mit Mischungsgewicht genommen — niemals zweifelhaft sein. Da es nun keine sicheren Kennzeichen für die Zahl der in einer Verbindung vorhandenen Aequivalente der Elemente giebt, so muss die Zahl nach einer gewissen Willkür angenommen werden und es kann nicht auffallen, dass nicht alle Chemiker in allen Fällen über die Aequivalent-Zusammensetzung einer Verbindung einig sind, also auch nicht über den Betrag der Aequivalente der Elemente der Verbindung. Einige Beispiele werden dies deutlich machen.

Der Sauerstoff hat das Aequivalent 8 erhalten (Wasserstoff = 1), weil wir annehmen, das Wasser bestehe aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, und weil im Wasser auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff kommen, wie die Analyse des Wassers ergeben hat. Diese Ansicht über die Zusammensetzung des Wassers, dass es HO sei, gründet sich darauf, dass das Wasser die beständigste Verbindung der beiden Elemente ist, dass im Wasser Wasserstoff und Sauerstoff am innigsten verbunden sind, während in dem Wasserstoffsuperoxyde, das auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 16 Gewichtstheile Sauerstoff enthält, die Hälfte Sauerstoff sehr lose gebunden ist, leicht entlassen, leicht abgegeben wird. Betrachten

wir also das Wasser, die innigste Verbindung, als HO, so ist das Wasserstoffsuperoxyd HO_2.

Es ist aber dem Wasser nicht anzusehen, dass es aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt sei. Denken wir uns das Wasser bestehend aus 2 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, so wird begreiflich das Aequivalent des Sauerstoffs 16, (Wasserstoff = 1) denn 2:16 ist 1:8. Bezeichnen wir das Aequivalent des Sauerstoffs, wenn man es = 16 nimmt, mit Θ so ist das Wasser $H_2\Theta$ und das Wasserstoffsuperoxyd ist dann $H\Theta$.

Das Chlor hat das Aequivalent 35,5 erhalten (H = 1), weil wir die Chlorwasserstoffsäure als bestehend aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor annehmen, und in der Säure auf 1 Wasserstoff 35,5 Chlor enthalten sind. Es giebt nur diese eine Verbindung der beiden Elemente und es zweifelt kein Chemiker, dass die Verbindung wie angegeben zusammengesetzt sei, weil jede andere Annahme gezwungen erscheinen würde, nichts für eine andere Zusammensetzung vorgebracht werden kann.

Wir geben dem Eisen das Aequivalent 28, weil wir im Eisenoxydul auf 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Eisen annehmen (FeO), es enthält nämlich auf 8 Sauerstoff (1 Aeq.) 28 Eisen. Das Eisenoxyd enthält anderthalbmal so viel Sauerstoff als das Oxydul; man könnte daher sagen, es bestehe aus 1 Aeq. Eisen und $1^1/_2$ Aeq. Sauerstoff, da wir uns aber die Aequivalente oder Mischungsgewichte als untheilbare Massenbeträge denken, so müssen wir sagen, es bestehe aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff (Fe_2O_3).

Wenn man in das Gebiet der Chemie weit genug eingedrungen ist, so erkennt man, dass manche Verbindungen in chemischer Hinsicht Aehnlichkeit mit einander haben, Aehnlichkeit, welche auf gleiche Constitution, auf die gleiche Anzahl, auf gleiche Weise vereinigter Mischungsgewichte der Bestandtheile schliessen lässt. Solchen Verbindungen giebt man nun stets gleiche Constitution und man nennt sie analoge oder correspondirende Verbindungen (Seite 51). Ohne allen Zweifel sind Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure analoge Verbindungen, geben wir daher der ersteren die Formel: HCl, so muss die letztere die Formel HJ erhalten. Da nun in der Jodwasserstoffsäure mit 1 Wasserstoff 127 Jod vereinigt sind, so ist eben das Mischungsgewicht oder Aequivalent des Jods 127.

Viele Metalloxyde gleichen chemisch dem Eisenoxydul, geben z. B. ganz entsprechende Salze mit Säuren. Hält man nun dafür, dass das Eisenoxydul aus 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Sauerstoff bestehe, so müssen alle diese Metalloxyde aus 1 Aeq. Metall und 1 Aeq. Sauerstoff bestehend gedacht werden. Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul erhalten daher die Formeln: NiO — CoO — MnO, wie das Eisenoxydul die Formel FeO erhält. Die Aequivalente des Nickels, Kobalts, Mangans sind daher die Gewichtsmengen dieser Metalle, welche im Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul mit 8 Sauerstoff (1 Aeq.) verbunden sind.

Man leitet also, wie man sieht, das Aequivalent eines Elements von Verbindungen desselben ab, für welche es analoge Verbindungen eines andern Elementes giebt, dessen Aequivalent als begründet anzusehen ist, benutzt gewisse Verbindungen von nicht zweifelhafter oder weniger zweifelhafter Constitution als Anhaltspunkte.

Der Phosphorsäure wird allgemein die Formel: PO_5 gegeben, d. h. es wird als 1 Aeq. Phosphor die Gewichtsmenge Phosphor betrachtet, welche in

der Phosphorsäure mit 40 Sauerstoff (5 Aeq.) verbunden ist. Der Phosphorsäure ganz ähnlich, in chemischer Hinsicht, ist die Arsensäure; diese Säure erhält deshalb ebenfalls die Formel: AsO_5 und 1 Aeq. Arsen ist also die Gewichtsmenge Arsen, welche in der Arsensäure mit 40 Sauerstoff (5 Aeq.) verbunden ist. — Die Schwefelsäure bekommt aus hinreichend triftigen Gründen die Formel: SO_3; die der Schwefelsäure ganz ähnlichen Selensäure und Tellursäure erhalten dieselbe Formel, nämlich: SeO_3 und TeO_3, aus denen sich das Aequivalent des Selens und Tellurs berechnet.

Von dem Metalle Aluminium ist nur ein Oxyd bekannt, es wird Thonerde genannt und besteht in 100 aus: 53,5 Aluminium und 46,7 Sauerstoff. Gehörte die Thonerde zu der Reihe der Oxyde, zu denen Eisenoxydul, Nickeloxydul u. s. w. gehören, so würde sie die Formel: AlO erhalten, so würde das Aequivalent des Aluminiums die Gewichtsmenge Aluminium sein, welche sich mit 8 Sauerstoff (1 Aeq.) zu Thonerde verbindet. Die Thonerde hat aber nicht die mindeste Aehnlichkeit mit den genannten Oxyden, aber die entschiedenste Aehnlichkeit mit dem Eisenoxyde, das, wie wir wissen, nach der Formel: Fe_2O_3, zusammengesetzt ist; sie erhält also die Formel: Al_2O_3, nach welcher die Gewichtsmenge Aluminium, welche in der Thonerde mit 24 Sauerstoff (3 Aeq.) verbunden ist, 2 Aeq. Aluminium repräsentirt. Also: $46{,}7 : 53{,}3 = 24 : x$. $x = 27{,}4 = Al_2$, daher $Al = 13{,}7$.

Fehlt es an einem Anhaltspunkte zur Feststellung des Aequivalents eines Elements, giebt es keine Verbindung des Elements, welche mit einer andern, von bekannter Constitution sich vergleichen lässt, so bleibt Ungewissheit über die Grösse des Aequivalents des Elements.

Als Aequivalent des Kiesels sind in der Tabelle, Seite 47, zwei Zahlen aufgeführt, die Zahl 14,2 und die Zahl 21,3. Die Verbindung des Kiesels mit Sauerstoff, welche Kieselsäure genannt wird, besteht in 100 aus 47 Kiesel und 53 Sauerstoff, dies ist mit Sicherheit ermittelt. Es giebt nun keine einzige andere Säure von festgestellter Constitution, mit welcher sich die Kieselsäure hinsichtlich der Constitution vergleichen lässt, es fehlt also an jedem Anhaltspunkte zur Bestimmung des Aequivalents des Kiesels aus der Zusammensetzung der Kieselsäure. Nehmen wir an, die Kieselsäure sei aus 1 Aeq. Kiesel und 1 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt, so ist das Aequivalentgewicht des Kiesels 7,1, nämlich die Gewichtsmenge Kiesel, welche mit 8 Sauerstoff (1 Aeq.) in der Kieselsäure verbunden ist ($53 : 47 = 8 : 7{,}1$). Denken wir uns die Kieselsäure aber bestehend aus 1 Aeq. Kiesel und 2 Aeq. Sauerstoff, so wird das Aequivalent des Kiesels 14,2, nämlich die Gewichtsmenge Kiesel, welche in die Kieselsäure mit 16 Sauerstoff (2 Aeq.) verbunden ist ($53 : 47 = 16 : 14{,}2$). Nehmen wir endlich an, die Kieselsäure sei aus 1 Aeq. Kiesel und 3 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt, so ist das Aeq. des Kiesels 21,3 ($53 : 47 = 24 : 21.3$).

Für alle diese drei verschiedenen Aequivalente des Kiesels lassen sich Gründe anführen, und wenn auch das Aequivalent 7,1 am wenigsten für sich hat, zwischen den Aequivalenten 14,2 und 21,3 schwankt die Wage in einer Weise, dass eben so viele Chemiker das eine wie das andere Aequivalent nehmen. Deshalb sind beide Aequivalente des Kiesels in der Tabelle aufgeführt. Gewisse Kieselverbindungen gleichen gewissen Zinnverbindungen, namentlich gleichen sich Verbindungen des Kieselfluorids und Zinnfluorids;

für das Letztere kann man die Formel: $SnFl_2$ mit grosser Sicherheit annehmen, danach muss Kieselfluorid die Formel $SiFl_2$ erhalten. Da nun die Kieselsäure unzweifelhaft dem Kieselfluorid analog zusammengesetzt ist, so muss dann auch die Kieselsäure die Formel: SiO_2 erhalten.

Eben so ungewiss wie das Aequivalent des Kiesels, und aus gleichem Grunde, sind auch die Aequivalente des Berylliums und Zirconiums.

Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass jede Abänderung der Constitution einer Verbindung, sogleich auch die entsprechende Abänderung der Constitution aller analogen Verbindungen zur Folge haben muss. Giebt man dem Wasser die Formel: HO, so erhält auch das Kali die Formel: KaO, da Wasser und Kali unzweifelhaft gleiche Constitution haben; giebt man dem Wasser die Formel $H_2\Theta$ (siehe oben), so muss sofort auch das Kali die Formel: $Ka_2\Theta$ erhalten.

Ausser den Verschiedenheiten der Aequivalente, welche in verschiedenen Ansichten über die Constitution der Verbindungen ihren Grund haben, giebt es auch andere, aber immer nur unbedeutende Verschiedenheiten, welche in der grösseren oder geringeren Genauigkeit und Sorgfalt begründet sind, mit denen das Aequivalent eines Elements bestimmt wurde. Die Zahlenwerthe, welche die Aequivalente repräsentiren, werden aus Analysen gewisser Verbindungen abgeleitet; es ist oft sehr schwierig, die betreffende Verbindung vollkommen rein zu erhalten und kein Chemiker kann sagen, dass er mit absoluter Genauigkeit analysire. Deshalb zeigen sich nun eben geringe Verschiedenheiten in den Werthen der Aequivalente und erleiden die Aequivalente Berichtigungen mit der fortschreitenden Ausbildung der analytischen Chemie, desjenigen Zweiges der Chemie, welcher sich speciell mit der Ermittelung der Zusammensetzung der Verbindungen befasst. Bis vor noch nicht langer Zeit wurde das Aequivalent des Eisens zu 27 angenommen; es ist jetzt zu 28 berichtigt. In der Tabelle der Aequivalente findet sich bei dem Blei die Zahl 103,5; manche Chemiker nehmen das Aequivalent des Bleis zu 103,8 ja 104. Das Aequivalent des Antimons ist zu 120,3 aufgeführt, einige Chemiker haben es 122,3 gefunden. Für Mangan nimmt man anstatt der Zahl 27,5 auch wohl die Zahl 27; für Molybdän anstatt der Zahl 46 die Zahl 48. Auf den praktischen Gebrauch der Aequivalente haben diese geringen Abweichungen keinen Einfluss, man nimmt sogar meistens einfachere Zahlen, als sich aus den Analysen ergeben, lässt unerhebliche Brüche fort. Für das Aequivalent des Schwefels hat z. B. Stas neuerlichst die Zahl 16,037 gefunden, für das Aequivalent des Stickstoffs die Zahl 14,04, für das Aequivalent des Silbers die Zahl 107,943; man nimmt aber deshalb doch die Zahlen 16, 14, 108. Es zeigt sich bei der Feststellung der Aequivalente der Elemente stets eine Neigung, sie zu einfachen Multipeln des Aequivalents des Wasserstoffs zu corrigiren.

Im speciellen Theile des Werkes wird bei jedem Elemente angegeben werden, auf welche Weise sein Aequivalent ermittelt worden ist und was bei der Bestimmung des Aequivalents geleitet hat. Die höchste Sorgfalt wird aufgewandt, um möglichst genaue Werthe zu erhalten.

Das Gesetz der Multipeln ist ein Erfahrungsgesetz; alle Analysen von chemischen Verbindungen haben bewiesen, dass sich die Körper, — Elemente und Verbindungen, — in bestimmten Gewichtsmengen und Vielfachen

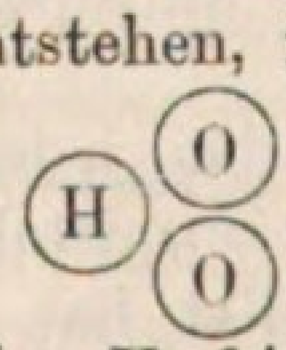
dieser Gewichtsmengen chemisch vereinigen. Unzweifelhaft sind also die Körper bei der chemischen Vereinigung mit bestimmten Massenbeträgen thätig, mit Massenbeträgen, die als Ganzes, Untheilbares erscheinen, und die so relativen Massenbeträge haben wir Mischungsgewichte genannt. Wenn sich aber die Körper nur nach Mischungsgewichten chemisch verbinden können, so können sie bei chemischen Substitutionen, wo diese möglich, einander auch nur in Mischungsgewichten vertreten, so sind die Mischungsgewichte also auch Aequivalente.

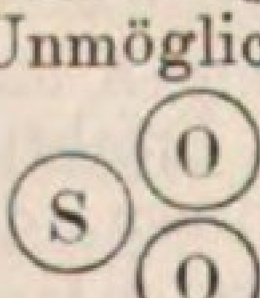
Es ist nun die Frage, lässt sich eine Ursache für das Gesetz der Multipeln nachweisen, kann angegeben werden, weshalb sich die Elemente nicht in all und jedem Verhältnisse mit einander verbinden, sondern nur in gewissen Gewichtsbeträgen und Vielfachen derselben?

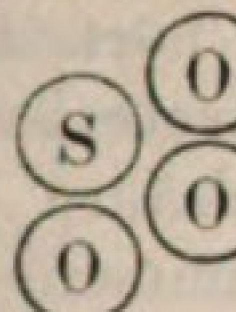
Die sogenannte atomistische Theorie begründet das Gesetz der Multipeln, macht es zu einer nothwendigen Folge.

Seit den ältesten Zeiten ist darüber verhandelt worden, ob die Materie (der Stoff, die Substanz der Körper) bis ins Unendliche theilbar sei, oder ob man eine begrenzte Theilbarkeit für dieselbe annehmen müsse. Nach der letzteren Annahme kommt man schliesslich auf Urtheilchen, auf untheilbare Theilchen, die man deshalb Atome nennen kann. Jeder Körper ist danach ein Aggregat von Atomen und die chemische Vereinigung der Elemente besteht in dem Zusammentreten, dem Aneinanderlegen, der chemisch verschiedenartigen Atome.

Die Atome der verschiedenen Elemente haben nicht ein gleiches Gewicht; ihre absoluten Gewichte sind natürlich nicht zu ermitteln, aber als ihre relativen Gewichte können die Mischungsgewichte genommen werden, denn diese sind ja eben die relativen Gewichte der bei chemischen Processen als untheilbar sich verhaltenden Massen. Die Mischungsgewichte sind dann die Atomgewichte.

Wir haben oben Seite 43 zur Erläuterung des Gesetzes der Multipeln, die untheilbaren Massenbeträge der Elemente durch besondere Zeichen, nämlich durch Kreise bezeichnet; diese Zeichen repräsentiren nun die Atome. Der einfachste Fall der chemischen Vereinigung ist der, dass 1 At. des einen Elements sich an 1 At. des anderen Elements legt. Denken wir uns eine Verbindung als bestehend aus je 1 At. der beiden Elemente, so drücken begreiflich die Gewichtsmengen der beiden Elemente in der Verbindung, die relativen Atomgewichte der Elemente aus. Ist das Wasser , besteht es aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, so wiegt 1 At. Sauerstoff 8, wenn 1 At. Wasserstoff 1 wiegt, denn wir wissen, dass das Wasser auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthält. Die zweite, die sauerstoffreichere Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs kann nur entstehen, indem ein zweites Atom Sauerstoff sich an den Wasserstoff anlegt: ; sie muss also aus 1 Wasserstoff und 2 . 8 Sauerstoff bestehen. Eine Verbindung von 1 Wasserstoff mit 7 Sauerstoff, 9 Sauerstoff u. s. w. ist eine Unmöglichkeit.

Ist die schweflige Säure: , also die Verbindung von 1 At.

Schwefel und 2 At. Sauerstoff, so wiegt 1 At. Schwefel 16, wenn 1 At. Sauerstoff 8 wiegt, denn die Säure besteht aus 16 Schwefel und 16 Sauerstoff. 

die Verbindung von 1 At. Schwefel (16) und 3 At. Sauerstoff (24) ist die Schwefelsäure. Zwischen diesen beiden Verbindungen liegt noch eine Verbindung in der Mitte; man kann nun begreiflich nicht sagen, diese Verbindung bestehe aus 1 At. Schwefel und $2^1/_2$ At. Sauerstoff, man muss sagen, sie besteht aus 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff und wirklich spricht das Verhalten dieser Verbindung, der Unterschwefelsäure, für diese Zusammensetzung.

Das Gesetz der Multipeln ist also die nothwendige Folge davon, dass die Elemente aus Atomen bestehen; die atomistische Theorie hätte das Gesetz vorhersagen können. Wäre die atomistische Theorie nicht früher bekannt gewesen, als das Gesetz der Multipeln, so würde letzteres zu jener Theorie geführt haben.

Da das Gesetz der Multipeln nicht allein für die einfachen Körper, für die Elemente, Geltung hat, sondern auch für die Verbindungen gilt, z. B. für die Basen und Säuren, wenn wir Verbindungen höherer Ordnung aus Verbindungen niederer Ordnung entstehend denken, so müssen wir neben den Elementar-Atomen noch Atome anderer Art annehmen, wenn wir auch hier das Wort Atom anstatt des Wortes Mischungsgewicht gebrauchen wollen. Die Gruppe der 4 Atome, von denen die Schwefelsäure gebildet wird, die Gruppe der 2 Atome, aus denen das Wasser besteht, verhält sich chemisch als eben so untheilbar, wie die Elementar-Atome Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff. 40 Schwefelsäure oder ein Multiplum oder Submultiplum, 9 Wasser oder ein Multiplum finden wir in den Verbindungen, welche die Schwefelsäure und das Wasser eingehen. Man muss also hier von zusammengesetzten Atomen reden. 1 At. Schwefelsäure ist also eine Gruppe von 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, 1 At. Wasser eine Gruppe von 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Kopp definirt diese zusammengesetzten Atome sehr treffend als die Theilchen einer Verbindung, welche nicht mehr als theilbar gedacht werden können, ohne dass ungleichartige Theilungsstücke entstehen. Es ist schon Seite 11 gesagt worden, dass man sich in jeder chemischen Verbindung die Bestandtheile als solche enthalten zu denken habe, dass man annehmen müsse, im Zinnober seien Quecksilber und Schwefel wirklich vorhanden, das Wasser enthalte wirklich Wasserstoff und Sauerstoff. Nach der atomistischen Theorie kann es nicht anders sein, müssen im Zinnober die Atome des Schwefels neben den Atomen des Quecksilbers liegen, im Wasser die Atome des Wasserstoffs neben denen des Sauerstoffs, in der Schwefelsäure die Atome des Schwefels neben denen des Sauerstoffs. Bei der in Gedanken fortgesetzten Theilung solcher Verbindungen, muss man daher schliesslich auf einen Punkt kommen, wo der Zinnober aufhört Zinnober zu sein, wo die Scheidung in Atome Quecksilber und Schwefel erfolgt; dies ist die chemische Zerlegung des Zinnobers in seine Bestandtheile.

Ganz ähnlich verhält es sich nun auch mit den zusammengesetzten Atomen. Ist das Schwefelsäurehydrat eine Verbindung von Wasser und Schwefelsäure, so liegen in demselben die Atome des Wassers neben denen

der Schwefelsäure. Eine in Gedanken fortgesetzte Theilung des Schwefelsäurehydrats muss endlich zur Trennung der Atome führen, zur Zerlegung des Hydrats in Wasser und Schwefelsäure; die Verbindung hört dann auf zu sein, das zusammengesetzte Atom des Schwefelsäurehydrats ist in die weniger zusammengesetzten Atome Wasser und Schwefelsäure zerfällt. Eine noch weiter fortgesetzte Theilung würde die zusammengesetzten Atome der Schwefelsäure und des Wassers zerlegen, Schwefelsäure und Wasser würden aufhören zu sein.

Weil nun erweislich Gruppen von Atomen bei chemischen Processen als Ganzes auftreten und die zusammengesetzten Atome der Chemiker etwas ganz anderes sind, als die oben erwähnten Elementaratome der atomistischen Theorie, so unterscheidet man allgemein zwischen chemischen Atomen und physikalischen Atomen, nimmt die chemischen Atome der Elemente auch nicht für die Atome der Physiker und Philosophen, sondern für Gruppen dieser Atome. Ein geistreicher Naturforscher sagt, die chemischen Atome sind dem Chemiker das, was dem Astronomen die Weltkörper. Die Weltkörper sind Anhäufungen einer gewissen Quantität Materie, sind Massen, von derem Betrage die Grösse der Anziehung, die Schnelligkeit der Bewegung abhängen, und die, in Rücksicht hierauf, in der Astronomie als untheilbares Ganzes betrachtet werden, genau so, wie in der Chemie die chemischen Atome gewisse Massenbeträge sind, welche ihrem chemischen Verhalten nach als untheilbares Ganze erscheinen.

Es ist klar, dass hiernach das Wort chemisches Atom nichts weiter ist als ein anderer Ausdruck für das, was wir Mischungsgewicht genannt haben; es ist aber bezeichnender als dies Wort, in so fern es eine untheilbare Masse selbst bedeutet, nicht bloss das Gewicht einer solchen. Es stellt, wenn man so sagen darf, die Sache plastischer dar, ist ganz an seinem Orte, wenn das Vorhandensein solcher untheilbaren Massen dem Auge vorgeführt werden soll, wie z. B. bei den Betrachtungen über die Beziehungen, welche zwischen diesen Massenbeträgen und gewissen physikalischen Eigenschaften der Körper obwalten. Selbst Zersetzungsprocesse, Umsetzungen und dergleichen, werden anschaulicher, wenn man das Wort Atom für Mischungsgewicht oder Aequivalent gebraucht.

Es ist bislang bei der chemischen Vereinigung der Körper, zunächst der Elemente, stets nur von den Gewichtsmengen die Rede gewesen, in denen die chemische Vereinigung erfolgt. Fassen wir nun bei den gasförmigen Elementen, also bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor, die Volumina, die Maasse ins Auge, nach denen sie sich mit einander verbinden, so stellt sich etwas sehr Bemerkenswerthes dar. Wir treffen dann nämlich auf höchst einfache Zahlen, weit einfachere, als die sind, durch welche das Gewichtsverhältniss ausgedrückt wird.

Vergleichen wir in fraglicher Hinsicht die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure, — einer Verbindung von Wasserstoff und Chlor — die Zusammensetzung des Ammoniaks, — einer Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, — und die Zusammensetzung des Wassers, das, wie wir wissen, aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

	Gewichtsmengen der Elemente.		Volumina der Elemente.		Volumen der Verbindung.
Chlorwasserstoffsäure:	Wasserstoff	Chlor	Wasserstoff	Chlor	
	1	35,5	1	1	2
Ammoniak:	Wasserstoff	Stickstoff	Wasserstoff	Stickstoff	
	3	14	3	1	2
Wasser:	Wasserstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	
	1	8	2	1	2

Wie viel einfacher sind die Zahlen, welche die Volumina, die Maasse, ausdrücken, in denen die Elemente sich mit einander verbinden, als die Zahlen, welche die Gewichtsmengen angeben, in denen sie sich verbinden. 1 Gewichtstheil Wasserstoff bildet mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor Chlorwasserstoffsäure; 1 Volumen Wasserstoff giebt mit 1 Volumen Chlor Chlorwasserstoffsäure; — 3 Gewichtstheile Wasserstoff verbinden sich mit 14 Gewichtstheilen Stickstoff zu Ammoniak; 3 Volumina Wasserstoff verbinden sich mit 1 Volumen Stickstoff zu Ammoniak u. s. w.

Da das Volumen-Verhältniss 1 : 1 für Wasserstoff und Chlor, bei der Chlorwasserstoffsäure, dem Gewichtsverhältnisse 1 : 35,5 entspricht, so muss offenbar 1 Vol. Chlor 35,5 mal soviel wiegen, als 1 Vol. Wasserstoff wiegt, das heisst, es müssen die Gewichte gleicher Volumina, gleicher Maasse, Wasserstoff und Chlor, in dem Verhältnisse von 1 : 35,5 zu einander stehen; das Chlorgas muss 35,5 mal dichter sein als das Wasserstoffgas, oder, wie man zu sagen pflegt, das specifische Gewicht [1]) des Chlorgases muss 35,5 mal so gross als das des Wasserstoffgases sein. — Aus gleichem Grunde muss das Stickstoffgas 14 mal dichter sein als das Wasserstoffgas, denn dem Volumverhältnisse 3 : 1 entspricht das Gewichtsverhältniss 3 : 14. — Das Sauerstoffgas muss 16 mal dichter sein, als das Wasserstoffgas, denn dem Volumenverhältnisse 2 : 1 entspricht das Gewichtsverhältniss 1 : 8 (2 : 16 = 1 : 8).

Wie es die Ueberschrift zeigt, drücken die Zahlen der letzten Columne das Volumen der entstandenen Verbindung aus. Dies Volumen ist entweder die Summe der Volumina der Bestandtheile, der Elemente, welche sich verbunden haben, oder es ist kleiner und steht dann in sehr einfachem Verhältnisse zu jener Summe. 1 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas geben 2 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas; — 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas geben 2 Vol. Ammoniakgas; es entstehen aus 4 Vol. der Bestandtheile 2 Vol. der Verbindung, es findet bei der chemischen Vereinigung eine Verdichtung im Verhältnisse von 4 : 2 also 2 : 1 statt. — 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Wassergas, Wasserdampf [2]), also Verdichtung von 3 Vol. auf 2 Vol. Es lässt sich daher die Dichtigkeit der Verbindung aus der Dichtigkeit der Bestandtheile

[1]) Specifische Gewichte nennt man die Gewichte gleicher Volumina der Körper, oder die Gewichte der Körper, das Volumen 1. (Siehe unten im physikalischen Theile der Einleitung).

[2]) Es mag bemerkt werden, dass Gas und Dampf in physikalischer Hinsicht dasselbe sind. Man nennt diejenigen Gase Dämpfe, welche nur bei höherer Temperatur, als der gewöhnlichen, ohne theilweise Verdichtung zu Flüssigkeiten oder starren Körpern bestehen können.

berechnen. 2 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas, welche aus 1 Vol. Wasserstoffgas, das 1 wiegt, und 1 Vol. Chlorgas, das 35,5 wiegt, entstehen, müssen also 1 + 35,5 = 36,5 wiegen; 1 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas muss daher $\frac{36,5}{2} = 18,25$ wiegen; die Dichtigkeit, das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffsäuregases ist 18,25, die des Wasserstoffs = 1 gesetzt. — 3 Vol. Wasserstoff, welche 3 wiegen, und 1 Vol. Stickstoff, das 14 wiegt, geben 2 Vol. Ammoniakgas; die Dichtigkeit des Gases ist also: $\frac{3 + 14}{2} = \frac{17}{2} = 8,5$.

Ein gleich einfaches Volumverhältniss, wie bei der Vereinigung der gasförmigen Elemente, stellt sich auch bei der Vereinigung derjenigen Elemente heraus, welche zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, welche aber durch Erhitzen in Gas, oder, wie man gewöhnlich sagt, in Dampf verwandelt werden, und es findet daher wahrscheinlich bei der Vereinigung aller Elemente statt. Das Jod, ein Element, das bei gewöhnlicher Temperatur starr ist, das sich aber beim Erhitzen in einen prächtig violetten Dampf verwandelt, giebt, wie das Chlor, mit Wasserstoff eine Säure, die Jodwasserstoffsäure. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure, nach Gewicht und Volumen der Bestandtheile, so zeigt sich sogleich die grosse Einfachheit des Volumenverhältnisses.

	Gewichtsmengen der Elemente.		Volumina der Elemente.		Volumen der Verbindung.
	Wasserstoff	Jod	Wasserstoff	Joddampf	
Jodwasserstoffsäure:	1	127	1	1	2

Ueberblickt man die Zahlen, durch welche das Gewichtsverhältniss der Elemente in diesem Beispiele und den oben angeführten Beispielen ausgedrückt ist, so wird man sogleich erkennen, dass es dieselben Zahlen sind, welche die Mischungsgewichte, die Aequivalente der Elemente ausdrücken, und es zeigt sich daher das höchst Bemerkenswerthe, dass die Anzahl der Volumina, welche sich verbinden, entweder gleich ist der Anzahl der Aequivalente, (das Wort gleichbedeutend mit Mischungsgewicht), welche sich verbinden, oder dass doch eine einfache Beziehung zwischen jenen und diesen Zahlen stattfindet.

Die Chlorwasserstoffsäure besteht aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Gewichtstheilen Chlor, das ist aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor, und sie besteht auch aus 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor. Man kann daher sagen, 1 Vol. Wasserstoff ist gleich 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor ist 1 Aeq. Chlor. Ganz gleich verhält es sich mit der Jodwasserstoffsäure, 1 Aeq. Jod ist 1 Vol. Joddampf.

In dem Ammoniak sind 3 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff mit einander verbunden; in dem Ammoniak sind aber auch 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff mit einander verbunden und es ist daher, wie 1 Vol. Wasserstoff = 1 Aeq. Wasserstoff, so auch 1 Vol. Stickstoff = 1 Aeq. Stickstoff.

Anders ist es bei dem Wasser, der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Nach den Aequivalentgewichten unserer Tabelle (Sauerstoff = 8)

besteht das Wasser aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff; es besteht aber, wie oben gezeigt, aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, oder, was dasselbe, aus 1 Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff. Ist daher auch hier, wie vorher, 1 Aeq. Wasserstoff 1 Vol. Wasserstoff, so muss 1 Aeq. Sauerstoff $^1/_2$ Vol. Sauerstoff sein, so muss also zugegeben werden, dass das Aequivalent Sauerstoff im Gaszustande nur einen halb so grossen Raum erfülle, nur ein halb so grosses Volumen bilde, als das Aequivalent Wasserstoff. Man kann das Volumen, was von 1 Aeq. erfüllt wird, das Aequivalentvolumen nennen. Setzt man daher das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs = 1, so ist das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs 0,5; setzt man letzteres = 1, so ist das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs 2 [1]).

Wird nun in den vorstehenden Betrachtungen für das Wort Aequivalent das Wort Atom gebraucht, so müssen wir natürlich auch zugeben, dass das Atom Wasserstoff und das Atom Sauerstoff im Gaszustande nicht gleichen Raum erfüllen, dass die Atomvolumina der beiden gasförmigen Elemente verschieden sind. Die physikalischen Eigenschaften der Gase, namentlich das gleiche Verhalten derselben gegen Druck und Wärme, unterstützen aber die Ansicht, dass gleiche Volumina der Gase eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, oder, was dasselbe, dass die Atome der Elemente im Gaszustande einen gleichen Raum erfüllen, 1 Vol. Gas gleich sei 1 At. Die Gewichte gleicher Volumina der Elemente im Gaszustande oder Dampfzustande sind dann die relativen Atomgewichte und so viel Volumina des Gases oder Dampfes der Elemente zu einer Verbindung sich vereinigen, so viel Atome der Elemente sind in der Verbindung enthalten. Man nennt diese Ansicht die Volumentheorie.

Um 1 At. Sauerstoff gleich 1 Vol. Sauerstoff zu machen, giebt es zwei Wege; man muss entweder das Atomgewicht des Wasserstoffs auf 0,5 erniedrigen, also halbiren, oder man muss das Atomgewicht des Sauerstoffs von 8 auf 16 erhöhen, also verdoppeln. Nehmen wir das Gewicht von 1 At. Wasserstoff zu 0,5, indem wir dem Sauerstoff das Atomgewicht 8 lassen, so besteht das Wasser aus 2 At. Wasserstoff (1 Gewichtstheil) und 1 At. Sauerstoff (8 Gewichtstheilen), wie es aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff besteht und entsteht; 1 Vol. Wasserstoff wiegt dann 0,5, 1 Vol. Sauerstoff wiegt 8. Nehmen wir das Gewicht von 1 At. Sauerstoff zu 16, so besteht das Wasser ebenfalls aus 2 At. Wasserstoff (2 Gewichtstheilen) und 1 At. Sauerstoff (16 Gewichtstheilen [2]); 1 Vol. Wasserstoff wiegt dann aber 1, 1 Vol. Sauerstoff wiegt 16.

Die atomistische Zusammensetzung des Wassers kann hiernach auf

[1]) Die relativen Aequivalentvolumina sind begreiflich die Quotienten von der Division der Aequivalentgewichte durch die specif. Gewichte; sie werden auch specifische Volumina genannt.

[2]) Bei der Reduction des Atomgewichts des Wasserstoffs von 1 auf 0,5 geht unsere Einheit für die Atomgewichte der Elemente verloren; man muss dann die Atomgewichte der Elemente auf das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5 beziehen. Die Reduction erscheint nicht auffallend, wenn man als Atomgewichte der Elemente die Zahlen benutzt, welche sich ergeben, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs als Einheit genommen, = 100 gesetzt wird. (Seite 46). Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 12,5 (Sauerstoff = 100), wenn man sich das Wasser als bestehend denkt aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff (wie aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff); das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 6,25, wenn man im Wasser 2 At. Wasserstoff auf 1 At. Sauerstoff annimmt.

dreifach verschiedene Weise ausgedrückt werden. Wenn man nicht die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoff und Sauerstoff für die Atomgewichte, für die Gewichte von 1 At. der beiden Elemente nimmt, sondern die Aequivalentgewichte auch als die Atomgewichte, die Aequivalente als Atome betrachtet, die man dann wohl Aequivalent-Atome nennt, so besteht das Wasser aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, wie es aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff besteht. Es erhält die Formel HO, in welcher O 1 Vol. Sauerstoff, H 2 Vol. Wasserstoff repräsentirt. Die Formel zeigt also nicht das Volumenverhältniss der Elemente; man muss wissen, dass das Atomvolumen des Wasserstoffs 2 ist, wenn das Atomvolumen des Sauerstoffs 1 ist, wie das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs 2 ist, wenn das des Sauerstoffs 1.

Werden die Gewichte gleicher Volumina der beiden Elemente für die Gewichte von 1 At. der Elemente genommen und wird deshalb das Aequivalent des Wasserstoffs in 2 At. getheilt, die man dann Volumen-Atome zu nennen pflegt, so ist die Formel für das Wasser: ^vH_2O oder h_2O, in welchen ^vH oder h 1 Volumen-Atom Wasserstoff (0,5) repräsentirt.

Wird endlich der Volumentheorie auf die Weise Genüge geleistet, dass man das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 2 Aeq. Sauerstoff setzt, von 8 auf 16 erhöht, so erhält das Wasser die Formel $H_2\Theta$, in welcher Θ 1 At. Sauerstoff = 16 andeuten soll.

Die Formeln ^vH_2O (oder h_2O) und $H_2\Theta$ geben beide das Volumenverhältniss der Elemente, zeigen beide, dass sich 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser verbinden. Aber die Volumina der ersten Formel wiegen, wie schon vorhin angedeutet, nur halb so viel wie die Volumina der zweiten Formel, denn in jener ist das Gewicht von 0,5 Wasserstoff, in dieser das Gewicht von 1 Wasserstoff = 1 Vol. Wasserstoff gesetzt. Da nun die Atomgewichte der Verbindungen die Summe der Atomgewichte der Elemente sind, wie die Aequivalentgewichte der Verbindungen die Summe der Aequivalentgewichte der Elemente sind, so ist nach der zweiten Formel das Atomgewicht des Wassers doppelt so gross als nach der ersten. H_2O oder h_2O ist $0{,}5 + 0{,}5 + 8 = 9$; $H_2\Theta$ ist $1 + 1 + 16 = 18$.

Wenn bei der chemischen Vereinigung der gasförmigen Elemente, die Volumina der Elemente, welche 1 At. der Verbindung geben, sich stets auf 1 Volumen verdichteten, so würde bei den Verbindungen 1 Vol. gleich 1 At. sein, wie bei den Elementen, nach der Volumentheorie. Dies ist nun aber nicht der Fall; es findet bisweilen bei der Vereinigung gar keine Verdichtung statt (Seite 73) und wenn Verdichtung erfolgt, nicht auf 1 Volumen. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, welche 1 At. Wasser bilden, geben, wie wir wissen (a. a. O.), nicht 1 Vol. Wasserdampf, sondern geben 2 Vol. Wasserdampf. 2 Vol. Wasserdampf sind also 1 At.; das Atomvolumen und Aequivalentvolumen des Wasserdampfs ist 2. HO ist 2 Vol. Wasserdampf; ^vH_2O ist ebenfalls 2 Vol. Wasserdampf; $H_2\Theta$ ebenfalls 2 Vol. Wasserdampf. Nach den ersten beiden Formeln wiegen 2 Vol. Wasserdampf 9, nach der letzten Formel wiegen sie 18 (siehe oben).

Es versteht sich von selbst, dass die eben erläuterten verschiedenen Ansichten über die atomistische Constitution des Wassers auch Geltung haben für die andern, aus gasförmigen Elementen bestehenden Verbindungen und dass die Reduction des Atomgewichts des Wasserstoffs von 1 auf 0,5, oder die Erhöhung des Atomgewichts des Sauerstoffs von 8 auf 16,

entsprechende Veränderungen des Atomgewichts der analogen Elemente zur Folge haben muss.

Werden aus 1 Aeq. (1 Aeq.-At.) Wasserstoff 2 Vol.-At. Wasserstoff gemacht, wird also das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5 angenommen, so erfolgt daraus die Theilung der Aequivalente (Aequivalent-Atome) des Chlors, Jods, Stickstoffs in 2 Vol.-At. Es vereinigen sich zu Chlorwasserstoffsäure, wie wir oben gesehen haben, 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Gewichtstheile Chlor, das ist 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor und es vereinigen sich 1 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas. Wird daher 1 Wasserstoff = 1 Vol. gesetzt, so sind 35,5 Chlor = 1 Vol. Chlor und wird nun 0,5 Wasserstoff = 1 Vol. Wasserstoff genommen, so sind natürlich 17,75 $\left(\frac{35,5}{2}\right)$ Chlor = 1 Vol. Chlor. Die Chlorwasserstoffsäure erhält dann die Formel: $^{v}H\,^{v}Cl$ oder hcl, ihr Atomgewicht wird 0,5 + 17,75 und da bei der Vereinigung der beiden Elemente keine Verdichtung erfolgt, so ist das Atomvolumen der Säure 2. Das Aequivalent der Säure ist aber 36,5, nämlich HCl, das ist 1 + 35,5, man muss also sagen, das Aequivalent wird von 2 Atomen der Säure gebildet. Will man keinen Unterschied zwischen Aequivalent und Atom machen, so muss man sagen, das Atom Chlorwasserstoffsäure besteht aus 2 Vol.-At. Wasserstoff und 2 Vol.-At. Chlor, ist $^{v}H_2\,^{v}Cl_2$ oder h_2cl_2. Das Atomvolumen ist dann, wie das Aequivalentvolumen 4. Die letztere Formel ergiebt sich aus der Aequivalentformel: HCl unmittelbar, denn H ist gleich $^{v}H_2$ oder h_2 und Cl ist $^{v}Cl_2$ oder cl_2. Ich will bemerken, dass man die 2 Vol.-Atome, welche das Aeq.-Atom bilden, sehr gewöhnlich mittelst des Striches durch die Zeichen ausdrückt, und Doppelatome nennt. $^{v}H_2\,^{v}Cl_2$ = HƟl.

Zu Ammoniak vereinigen sich 3 Wasserstoff und 14 Stickstoff, und 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas. Ist nun nicht 1 Wasserstoff = 1 Vol. Wasserstoff, sondern 0,5 Wasserstoff = 1 Vol., so können begreiflich nicht 14 Stickstoff, sondern nur 7 Stickstoff = 1 Vol. sein. Das Ammoniak erhält die Formel: $^{v}H_3\,^{v}N$ oder h_3n; es besteht aus 3 Vol.-At. Wasserstoff und 1 Vol.-At. Stickstoff. Sein Atomgewicht wird: 1,5 + 7 = 8,5 und da bei der Vereinigung von 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas 2 Vol. Ammoniakgas entstehen, so ist das Atomvolumen 2. Aber das Aequivalent (oder Mischungsgewicht) des Ammoniaks ist ohne alle Frage 17; man muss daher sagen, 1 Aequivalent wird aus 2 Atomen gebildet, oder will man keinen Unterschied zwischen 1 Aeq. und 1 At. Ammoniak machen, so muss das Ammoniak die Formel $^{v}H_6\,^{v}N_2$ oder h_6n_2 erhalten. 6 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Stickstoff geben dann 4 Vol. Ammoniak, welche, wie das Aequivalentvolumen, so auch das Atomvolumen sind. Aus der Aequivalentformel für Ammoniak H_3N ergiebt sich dies, denn sie entspricht eben der Formel $^{v}H_6\,^{v}N_2$ oder H_3N.

Während also bei Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure das Aequivalent und Aequivalent-Atom durch 4 Vol. gebildet wird, wird bei dem Wasser das Aequivalent und Aequivalent-Atom von 2 Vol. gebildet. Wie man nun nach der Volumentheorie annimmt, dass die Volumina der gasförmigen Elemente den Atomen entsprechen, dass 1 Volumen stets gleich 1 Atom, so kann man natürlich auch annehmen, dass die zusammengesetzten Atome von einer gleichen Anzahl von Volumen gebildet werden, dass

die Atome der Verbindungen ebenfalls gleichen Raum erfüllen. Für die meisten Verbindungen, welche in dieser Beziehung sich vergleichen lassen, hat sich ergeben, dass das Atom, welches dem Aequivalente entspricht, also das Aequivalent-Atom, von 4 Volumina gebildet wird, dass also das Atomvolumen und Aequivalentvolumen derselben 4 ist. Damit stimmen Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure, aber es stimmt damit nicht das Wasser. Um daher auch bei dem Wasser 4 Vol. Wasserdampf gleich 1 At. oder Aeq. Wasser zu haben, muss man die Formel für das Wasser schreiben: H_2O_2 (Aequivalent- und Aequivalent-Atom-Formel) oder $^{v}H_4O_2$ (Volum-Atom-Formel), also das Aequivalentgewicht und Aequivalent-Atomgewicht des Wassers von 9 auf 18 erhöhen. In der That ist diese Erhöhung von vielen Chemikern ausgeführt worden. 1 Aeq. oder At. Wasser entsteht dann aus der Vereinigung von 4 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Sauerstoffgas unter Verdichtung zu 4 Volumina.

Wenn man der Volumentheorie auf die Weise Genüge leistet, dass man das Atomgewicht des Sauerstoffs auf 16 erhöht, also 16 Sauerstoff (Θ) = 1 Vol. und 1 Vol.-At. setzt, nicht 8 Sauerstoff (O), wie bei den vorhergehenden Betrachtungen, so folgt daraus die entsprechende Erhöhung der Atomgewichte derjenigen Elemente, welche dem Sauerstoff chemisch gleichen, so des Schwefels, Selens, Tellurs. Das Atomgewicht des Schwefels wird dann 32 und 1 At. Schwefel erhält das Zeichen S u. s. w.

Bei dieser Veränderung des Atomgewichts des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w. ist 1 Vol.-At. Wasserstoff = 1, nicht 0,5, wie bei den vorhergehenden Betrachtungen, es ist also gleich unserem Aequivalent-Atom und Aequivalent und eben so ist 1 Vol.-At. Chlor, 35,5, 1 Vol.-At. Stickstoff 14, nämlich gleich 1 Aequivalent-Atom und Aequivalent. Das Wasser erhält die Formel: $H_2\Theta$, welche, da die Zeichen Volumina sind, angiebt, dass es von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff gebildet wird. Die Chlorwasserstoffsäure erhält die Formel: HCl, die Säure wird aus 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor gebildet. Das Ammoniak erhält die Formel: H_3N, es entsteht aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff. Die Zeichen repräsentiren hier, wie schon oben gesagt, eben so gut Volumina, wie in dem Falle, wo man $^{v}H = 0,5$, $O = 8$ nimmt, aber die Volumina haben ein doppelt so grosses Gewicht, denn H ist 1 und Θ ist 16 u. s. w.

Weil hier eben die Volum-Atome von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, und der analogen Elemente Brom, Jod, gleich sind unseren Aequivalenten für diese Elemente, so sind die Atomformeln (Volumenatom-Formeln) der Verbindungen, welche diese Elemente mit einander bilden, gleich unseren Aequivalentformeln; H_3N, HCl, HJ sind 1 Atom und 1 Aequivalent. Anders ist es mit den Formeln der Verbindungen, welche Sauerstoff, Schwefel u. s. w. mit einander und mit anderen Elementen bilden. Wenn $O = 8$, wie wir es genommen haben, so ist das Wasser HO und das Aequivalent und Aequivalent-Atom desselben wiegt 9. Nach der Formel $H_2\Theta$, welche es erhält, wenn $\Theta = 16$, wiegt 1 Atom 18 und natürlich eben soviel das Aequivalent, wenn man zwischen Atom und Aequivalent keinen Unterschied macht. Unsere Formel für Schwefelsäure ist SO_3, das Aequivalent der Säure ist 40; die Formel $S\Theta_3$ giebt das Atomgewicht, resp. Aequivalent doppelt so gross. So in allen Fällen; KaO wird zu $Ka_2\Theta$; KaS zu Ka_2S; HgO zu $Hg_2\Theta$; Hg_2O zu $Hg_4\Theta$ u. s. w.

Nach den von uns angenommenen Aequivalenten (oder Atomgewichten)

für Sauerstoff (8), Schwefel (16) sind HO, HS, HCl, HJ, eben so KaO, KaS, KaCl, KaJ analoge Verbindungen, das heisst Verbindungen, welche dieselbe Zahl von Atomen und Aequivalenten enthalten. Die Wechselzersetzung zwischen KaO und HCl wird ausgedrückt durch: KaO und HCl geben: KaCl und HO. 8 Sauerstoff und 35,5 Chlor sind Aequivalente für einander, weil sie einander in analogen Verbindungen vertreten. Schreibt man nun aber $H_2\Theta$, H_2S, HCl, HJ, wie es geschieht, wenn $\Theta = 16$, $S = 32$, so sind zwar $H_2\Theta$ und H_2S analoge Verbindungen, wie HCl und HJ, aber die ersteren sind den letzteren nicht analog. Die angegebene Wechselzersetzung ist dann: $Ka_2\Theta$ und 2HCl geben: 2KaCl und $H_2\Theta$; 2 At. Chlor (2Cl) sind dann äquivalent mit 1 At. Sauerstoff (Θ). HCl ist nicht äquivalent mit $H_2\Theta$; aber HCl und HJ sind einander äquivalent, eben so $H_2\Theta$ und H_2S. Die Aequivalenz bezieht sich eben nur auf analoge Verbindungen.

Es mag bemerkt werden, dass, wie man in neuerer Zeit die Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w. erhöht hat, man auch das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 6 auf 12 erhöht, also doppelt so gross als das in unserer Tabelle aufgeführte, angenommen hat. Ein wesentlicher Grund für diese Erhöhung war der Umstand, dass in allen organischen Verbindungen stets eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen angetroffen wird, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 6 annimmt. Die Kohlensäure, welche nach unsern Atomgewichten des Kohlenstoffs und Sauerstoffs die Formel CO_2 erhält (Aequivalent 22), erhält dann die Formel $Ȼ\Theta_2$ (Aequivalent 44); aus KaO, CO_2 wird dann $Ka_2\Theta$, $Ȼ\Theta_2$.

Fassen wir die Aequivalentvolumina oder Atomvolumina von Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und Wasser ins Auge, wenn $H = 1$ und $\Theta = 16$, so zeigt sich Uebereinstimmung. H_3N sind 2 Vol. Ammoniakgas, HCl sind 2 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas, $H_2\Theta$ sind 2 Vol. Wasserdampf. Während also, wenn $O = 8$, $H = 0{,}5$, keine Uebereinstimmung des Aequivalentvolumens stattfand, das Aequivalentvolumen des Ammoniaks und der Chlorwasserstoffsäure 4, das Aequivalentvolumen des Wassergases 2 war, zeigt sich hier das Aequivalentvolumen übereinstimmend 2. Dem Aequivalentvolumen 2 in diesem Falle, entspricht das Aequivalentvolumen 4 in jenem Falle, beide haben gleiches Gewicht, sind das Aequivalent; im ersteren Falle sind die Volumina doppelt so gross oder von doppeltem Gewichte zu denken als im letzteren Falle.

Die Frage, haben die Anhänger der Volumentheorie durchgehends gleiche Volumina der gasförmigen und vergasbaren Elemente = 1 Atom (Vol.-Atom) genommen, wie es die Volumentheorie fordert, muss verneint werden. Von dem Phosphor erfüllen im Dampfzustande 31 Theile denselben Raum, welchen 0,5 Wasserstoffgas und 7 Stickstoffgas erfüllen. Ist also $^{v}H = 0{,}5 = 1$ Vol.-Atom Wasserstoff, $^{v}N = 7 = 1$ Vol.-Atom Stickstoff, so muss hiernach $^{v}P = 31 = 1$ Vol.-Atom Phosphor sein. Es erhalten dann aber Stickstoffverbindungen und Phosphorverbindungen von entschiedener Analogie, verschiedene Formeln. Dem Ammoniak, das, wie wir wissen, im Aequivalente oder Atome aus 3 Wasserstoff und 14 Stickstoff besteht, das also die Vol.-Atomformel: $^{v}H_6\,^{v}N_2$ erhält, gleicht völlig das Phosphorwasserstoffgas. Die Verbindung besteht im Aequivalente oder Atome aus 3 Wasserstoff und 31 Phosphor, sie erhält also, wenn $^{v}P = 31$, die Vol.-Atomformel: $^{v}H_6\,^{v}P$. Während sich also 6 Vol. Wasserstoffgas und

2 Vol. Stickstoffgas zu 1 Atom Ammoniak vereinigen, vereinigen sich 6 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Phosphordampf zu 1 Atom Phosphorwasserstoff. Dem ohngeachtet haben die Chemiker, welche N = 7 nehmen, also die Formel für Ammoniak H_6N_2 oder H_3N schreiben, auch dem Phosphorwasserstoff die Formel H_6P_2 oder H_3P gegeben, um die Analogie herzustellen. P ist dann 15,5 = 1 Atom Phosphor, aber das Atom ist kein Volumenatom, wie N ein Volumenatom ist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Körper unter verschiedenen Umständen Dämpfe von verschiedener Dichte liefern können; es ist möglich, dass unter gewissen Verhältnissen auch der Phosphor einen Dampf bildet, dessen Dichtigkeit nur halb so gross ist, als wie die jetzt gefundene Dichte. Ist dies der Fall, und die Anhänger der Volumentheorie meinen es, so ist die Analogie hinsichtlich der Gasdichte zwischen Stickstoff und Phosphor hergestellt. Die Aequivalentformel für das Ammoniak ist H_3N; die Aequivalentformel für den Phosphorwasserstoff ist H_3P; die Analogie wird dadurch vollkommen angezeigt; während aber N, das ist 1 Aeq. Stickstoff = 2 Vol. und 2 Vol.-Atome Stickstoff, ist P, das ist 1 Aeq. Phosphor = 1 Vol. und 1 Vol.-Atom Phosphor.

Wie mit dem Phosphor, verhält es sich auch mit dem Quecksilber. Die Formel für das Quecksilberoxyd: HgO zeigt 1 Aeq. Quecksilber (100) und 1 Aeq. Sauerstoff (8) an; sie entspricht aber nicht 1 Vol.-Atom Quecksilber und 1 Vol.-Atom Sauerstoff, denn wenn O (8 Sauerstoff) = 1 Vol. so ist Hg (100 Quecksilber) = 2 Vol. Die Volumatomformel für das Quecksilberoxyd würde also Hg_2O sein; es müsste, der Volumentheorie gemäss, das Atomgewicht des Quecksilbers von 100 auf 50 reducirt werden. Es ist nicht geschehen, man redet auch hier von einer anomalen Dichte des Quecksilberdampfes.

Die in neuerer Zeit vorgenommene Erhöhung des Atomgewichtes des Sauerstoffs von 8 auf 16, des Schwefels von 8 auf 16 braucht nicht allein als eine befriedigte Forderung der Volumentheorie angesehen zu werden, auch chemische Gründe lassen sich für diese Erhöhung vorbringen. Sie werden später angedeutet werden. Die Atomgewichte 16 für Sauerstoff, 32 für Schwefel, 12 für Kohlenstoff (Θ, S, Ȼ), kommen vorzüglich in der organischen Chemie in Anwendung und einige Chemiker nennen diese Gewichtsmengen in der That das organische Aequivalent oder Atomgewicht dieser Elemente.

Es hat begreiflich nicht die mindeste Schwierigkeit, die Formeln der einen Schreibweise in die Formeln der anderen umzuwandeln. HO wird zu $H_2Θ$; man durchstreicht also das O und verdoppelt die Anzahl der Wasserstoffatome. C_4H_5O wird $Ȼ_4H_{10}Θ$; $C_4H_6O_2$ wird $Ȼ_4H_{12}Θ_2$ oder, wie es das Aequivalentvolum verlangt, $Ȼ_2H_6Θ$. So umgekehrt; Ka_2S wird KaS, $Ka_2Θ$ wird KaO, $Ȼ_5H_{12}Θ$ wird $C_{10}H_{12}O_2$. Ob durch diese Umwandlungen der Formeln das Aequivalentgewicht (Atomgewicht) verdoppelt oder halbirt wird, ob es unverändert bleibt, ersieht man aus den Formeln.

Nicht minder interessant wie die Beziehung zwischen den Volumen der gasförmigen und vergasbaren Elemente und den untheilbaren Massenbeträgen, welche wir Mischungsgewichte, Aequivalente und Atome nennen, ist die Beziehung zwischen letzteren und der specifischen Wärme, der Wärmecapacität.

Man versteht bekanntlich unter specifischer Wärme die Wärmemengen,

welche gleiche Gewichte der Körper bei ein und derselben Temperatur enthalten, und man pflegt dabei die specifische Wärme des Wassers als Einheit zu nehmen = 1,00 zu setzen.

Die specif. Wärme des Schwefels ist 0,2, heisst, zum Erhitzen des Schwefels um eine gewisse Anzahl von Graden, hat man nur 0,2 der Wärmemenge nöthig, welche erforderlich ist, das gleiche Gewicht Wasser um dieselbe Anzahl von Graden zu erhitzen. Bedarf z. B. 1 Pfund Wasser 100 Wärmeeinheiten, um von 0^0 auf 100^0 erhitzt zu werden, so bedarf 1 Pfund Schwefel nur 20 Wärmeeinheiten, um von 0^0 auf 100^0 erhitzt zu werden. Das Wasser enthält also 5mal soviel Wärme als ein gleiches Gewicht Schwefel bei gleicher Temperatur enthält.

Es waren Dulong und Petit, welche zuerst erkannten, dass, wenn man die specifische Wärme der Elemente nicht auf gleiche Gewichte berechnet, sondern auf die Gewichtsmengen, welche die Mischungsgewichte (Aequivalente) der Elemente ausdrücken, für viele Elemente dieselben Zahlen erhalten werden, für manche Elemente aber Zahlen, welche in einem einfachen Verhältnisse zu jenen stehen [1]). Multiplicirt man daher die Mischungsgewichte mit der specifischen Wärme, so ist das Produkt bei vielen Elementen dieselbe Zahl, bei anderen ein Multiplum dieser Zahl, wie es sich aus den folgenden Beispielen ergiebt:

	Mischungsgewicht.	Specif. Wärme.	Product.
Eisen	28	0,1130	3,186
Kupfer	31,7	0,0952	3,020
Blei	103,5	0,0314	3,250
Schwefel	16	0,2020	3,253
Silber	108	0,0570	6,156
Kalium	39,1	0,1600	6,253
Lithium	7,0	0,9400	6,580.

Nimmt man nun die Mischungsgewichte für die Atomgewichte, so ist hiernach die specifische Wärme der Atome Eisen, Kupfer, Blei, Schwefel gleich gross, die specifische Wärme der Atome Silber, Kalium, Lithium aber doppelt so gross, als die jener Atome. Dulong und Petit sprachen nun als Gesetz aus: die Atome der Elemente haben gleiche specifische Wärme, und sie verlangten die Abänderung der Atomgewichte derjenigen Elemente, welche diesem Gesetze nicht entsprechen. Nimmt man z. B. in der vorstehenden Tabelle das Product 3,1, also das Product, welches sich bei den ersten vier Elementen ergeben hat, als das richtige Product der Multiplication der Atomgewichte mit der specifischen Wärme, so müssen die Atomgewichte der letzten drei Elemente auf die Hälfte herabgesetzt werden, um dasselbe Product zu geben, welches die ersten vier Elemente geben. Man bezeichnet wohl die aus der specifischen Wärme abgeleiteten Atome, wenn sie nicht mit den Aequivalent-Atomen (Aequivalenten, Mischungsgewichten) übereinstimmen durch ein s. ${}^{s}Ag_2O$ ist z. B. AgO; das von der specif. Wärme des Silbers abgeleitete Atomgewicht des Silbers ist nämlich nur halb so gross, als das Gewicht von 1 Aeq.-At. Silber. Der Volumentheorie schliesst sich das Gesetz von Dulong und Petit insofern an, als die specifische Wärme gleicher Volume der gasförmigen Elemente gleich ist.

[1]) Für Schwefel ist die Rechnung $1 : 0{,}2 = 16 : x$; $x = 3{,}2$.

Auch zwischen der Krystallform der chemischen Verbindungen und den Mischungsgewichten, Aequivalenten oder Atomgewichten der Elemente findet eine höchst bemerkenswerthe Beziehung statt. Es giebt nämlich chemische Verbindungen von gleicher Krystallform, bei denen wir annehmen dürfen, dass die Gleichheit der Form von der gleichen Constitution abhängig ist, das heisst von dem Vorhandensein einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise gruppirter Atome. Man nennt solche Verbindungen isomorphe Verbindungen. Verschiedene Basen bilden z. B. mit derselben Säure gleich gestaltete, gleich krystallisirte Salze; wir nehmen deshalb an, dass diese Basen gleiche atomistische Constitution haben, dass es analoge Basen sind, dass sie dieselbe Anzahl von Atomen enthalten. Mehrere Säuren bilden mit derselben Base Salze von gleicher Krystallform, man giebt deshalb diesen Säuren eine gleiche atomistische Constitution. Die Kohlensäure-Salze von Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul: MgO, CO_2, MnO, CO_2, FeO, CO_2, haben dieselbe Krystallform; die drei Basen müssen daher dieselbe Constitution erhalten. Schwefelsaures Kali und selensaures Kali: KaO, SO_3 und KaO, SeO_3, treten in derselben Form auf, es würde nicht zu rechtfertigen sein, wollte man ihnen eine abweichende Constitution geben.

Die Isomorphie ist, wo sie benutzt werden kann, ein vortrefflicher Anhaltspunkt zur Bestimmung des Betrags der Atomgewichte (Mischungsgewichte, Aequivalente) der Elemente, indem sie einen ausgezeichneten Anhaltspunkt abgiebt zur Beurtheilung, ob Verbindungen analoge sind oder nicht. Ist z. B. ein neues Element entdeckt worden, so sieht man zu, ob Verbindungen desselben mit Verbindungen eines bekannten Elements isomorph sind. Zeigt sich Isomorphie, so ist jeder Zweifel über den Betrag des Atomgewichts gehoben. Die Verbindungen des kürzlich entdeckten Metalls Rubidium sind isomorph mit den entsprechenden Verbindungen des Kaliums; die Gewichtsmenge Rubidium, welche 1 At. (Mischungsgewicht, Aequivalent) Kalium in den isomorphen Verbindungen vertritt, ist also sicher das Gewicht von 1 At. Rubidium. — Es ist Seite 68 gesagt worden, dass das Metall Aluminium mit Sauerstoff ein Oxyd bilde, die Thonerde. Wir geben der Thonerde die Formel Al_2O_3, weil die Verbindungen, welche sie eingeht, isomorph sind mit den entsprechenden Verbindungen des Eisenoxyds. — Bei dem Kiesel kann die Isomorphie gewisser Verbindungen mit Zinnverbindungen zur Bestimmung des Atomgewichts dienen (Seite 68).

Es mag bemerkt werden, dass die zusammengesetzten Radicale auch in isomorphen Verbindungen die Rolle von Elementen spielen, dass nämlich 1 Atom derselben isomorph ist mit 1 Atom eines Elements, wenn Isomorphie stattfindet. Die Gruppe H_4N, aus welcher das zusammengesetzte Radical Ammonium besteht, ist z. B. isomorph mit Ka, vertritt 1 At. Kalium, ohne dass Veränderung der Krystallform stattfindet.

Soll in einem Krystalle Vertretung eines Körpers durch einen anderen stattfinden, ohne dass sich die Form ändert, so muss begreiflich der vertretende Körper denselben Raum einnehmen, welchen der zu vertretende einnimmt, und wenn nun die Vertretung Atom für Atom erfolgt, so müssen die starren Atome der isomorphen Körper gleiche Grösse, gleiche Volume haben. KaO, SO_3 und KaO, SeO_3, nämlich schwefelsaures Kali und selensaures Kali, sind isomorph und doch enthält das letztere Salz 40 Selen (1 At.)

an der Stelle, wo das erstere Salz 16 Schwefel (1 At.) enthält. Aber 40 Selen und 16 Schwefel erfüllen denselben Raum; das specif. Gewicht des Selens ist 5, das des Schwefels ist 2, es ist also $\frac{40}{5} = 8$, $\frac{16}{2} = 8$.

Was im Vorstehenden über die Beziehungen gesagt ist, welche zwischen den Massenbeträgen, die wir Mischungsgewichte oder Atome nennen, und gewissen physikalischen Eigenschaften der Körper obwalten, lässt erkennen, dass, wie das Gesetz der Multipeln nicht allein die atomistische Theorie unterstützt, sondern sogar ganz ungezwungen zur Annahme von Atomen führt, das ist von Massenbeträgen, die chemisch als untheilbares Ganzes thätig sind, so auch die Volumenverhältnisse bei der Vereinigung der Körper, die specifische Wärme, die Isomorphie, nicht allein für Atome sprechen, sondern die Annahme von Atomen sogar fordern. Auch die Zerlegung der chemischen Verbindungen durch den galvanischen Strom würde zu untheilbaren Massenbeträgen von verschiedenem Gewichte geführt haben, wenn wir nicht auf andere Weise zu solchen gekommen wären. Dieselbe Menge Elektricität, welche 1 Wasserstoff abscheidet, scheidet nämlich 32 Zink, 28 Eisen u. s. w. ab, wie es sein muss, wenn die Zersetzung der Körper in einer Trennung der Atome besteht.

Noch ein anderer Umstand redet den Atomen das Wort. Man glaubte früher, die Verschiedenheit der zusammengesetzten Körper könne nur in verschiedener qualitativer oder quantitativer Zusammensetzung begründet sein; wir kennen jetzt aber Körper, welche dieselben Elemente in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten, welche also qualitativ und quantitativ ganz gleich zusammengesetzt sind und welche demohngeachtet verschiedenartige Körper sind. Man nennt solche Körper i s o m e r e Körper; ihre Verschiedenheit lässt sich nur aus verschiedener atomistischer Constitution erklären. Einige Beispiele werden dies deutlich machen.

Dass Chlorwasserstoffsäure: HCl, und Schwefelsäure: SO_3, verschiedene Körper sind, ist natürlich; sie enthalten verschiedene Elemente. Eben so ist begreiflich, dass Schwefelsäure: SO_3, und schweflige Säure: SO_2, verschieden sind; sie enthalten zwar dieselben Elemente, aber sie enthalten sie in verschiedenem Verhältnisse. Wie erklärt sich aber die Verschiedenheit zweier Körper, welche beide nach der Formel $C_6H_6O_4$ zusammengesetzt sind, welche beide also ganz gleiche procentische Zusammensetzung haben? Sie erklärt sich aus der verschiedenen Gruppirung, Lagerung, Anordnung der Atome. Der eine der beiden Körper erhält die Formel: C_4H_5O, C_2HO_3, der andere erhält die Formel: $C_2H_3O, C_4H_3O_3$; jener ist ameisensaures Aethyloxyd, dieser essigsaures Methyloxyd, und der Beweis dafür, dass die beiden Körper diese verschiedene Constitution haben, lässt sich leicht führen. Isomere Körper dieser Art, bei denen sich die Verschiedenheit durch verschiedene Gruppirung der Atome erklären lässt, werden m e t a m e r e Körper genannt.

Es giebt zwei Säuren des Schwefels, welche beide ganz gleiche procentische Zusammensetzung haben, welche beide auf 16 Schwefel 8 Sauerstoff enthalten, sie heissen unterschweflige Säure und Pentathionsäure. Die erstere Säure ist S_2O_2, die andere ist S_5O_5. Hier ist die Verschiedenheit nicht in verschiedener Anordnung derselben Anzahl von Atomen begründet, sondern die Verschiedenheit liegt darin, dass die beiden Säuren, ohngeachtet sie die

6*

Elemente in demselben Verhältnisse enthalten, nicht dieselbe Anzahl von Atomen enthalten. Zu unterschwefliger Säure vereinigen sich 2 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff; zu Pentathionsäure treten 5 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff zusammen. Man nennt isomere Körper dieser Art polymere Körper. Die Verbindungen C_4H_4 und $C_{32}H_{32}$ enthalten beide auf 6 Kohlenstoff (1 Atom) 1 Wasserstoff (1 Atom), sind aber ganz verschieden. Das specif. Gewicht, die Dichte des Gases (Dampfes) der letzteren Verbindung ist 8mal so gross als die Dichte der ersteren Verbindung; in einem Volumen der Verbindung: $C_{32}H_{32}$ ist 8mal soviel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als in 1 Vol. der Verbindung: C_4H_4.

Die Isomerie, die Existenz von Körpern, welche ganz verschiedenartig sind, ohngeachtet sie gleiche procentische Zusammensetzung haben, rechtfertigt das Streben der Chemiker, sogenannte rationelle Formeln aufzustellen, zu ermitteln, was man eben die chemische Constitution nennt. Die Formel: $C_6H_6O_4$ für die oben erwähnten beiden Körper — sie kann noch einfacher $C_3H_3O_2$ geschrieben werden — ist die empirische Formel für die beiden Körper; sie drückt das Verhältniss aus, in welchem die Elemente vereinigt sind, erklärt aber die Verschiedenheit der Körper nicht. Die Formeln: C_4H_5O, C_2HO_3 und $C_2H_3O, C_4H_3O_3$ sind rationelle Formeln, machen die Constitution klar und lassen es nicht im mindesten auffallend erscheinen, dass beide Körper verschieden sind. — Es giebt eine Verbindung, welche die rationelle Formel: H_4NO, C_2NO erhält; sie ist ein Salz, heisst cyansaures Ammoniumoxyd und ihr Verhalten rechtfertigt die Formel und den Namen. Lässt man die Lösung dieses Salzes verdampfen, so erhält man nicht das Salz als Rückstand, sondern einen ganz andern Körper, der Harnstoff genannt wird, der aber genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Salz. Die beiden Körper, cyansaures Ammoniumoxyd und Harnstoff, sind also beide nach der empirischen Formel: $C_2H_4N_2O_2$ zusammengesetzt, und sind doch zwei Körper, die nicht die mindeste Aehnlichkeit mit einander haben.

An die Isomerie der Verbindungen schliesst sich das an, was man Allotropie der Elemente nennt. Manche Elemente, vielleicht alle, können nämlich in verschiedenen Zuständen, allotropischen Zuständen, wie man sagt, auftreten, in denen sie als ganz verschiedene Körper erscheinen. Nicht allein die physikalischen Eigenschaften der Elemente, Form, Farbe u. dergl. sind dabei verschieden, die Verschiedenheit erstreckt sich auch auf das chemische Verhalten. Der werthvollste Edelstein, der Diamant, und die Masse, aus denen die Bleistifte bestehen, der Graphit, sind dieselbe chemische Substanz, sind beide das Element Kohlenstoff. Kann es Körper geben, welche einander weniger gleichen als diese beiden? — Der Phosphor erscheint im gewöhnlichen Zustande als eine gelbliche, wachsartige, durchscheinende, leuchtende, höchst entzündliche Substanz; in einem andern Zustande als eine dunkelrothe, nicht durchscheinende, nicht leuchtende, nicht leicht entzündliche Substanz. — Der Sauerstoff ist bald ein geruchloses Gas, dessen Vereinigungsstreben zu anderen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur nur gering ist, bald tritt er als ein riechendes Gas auf, dass bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch chemisch wirkt und zwar auf verschiedene, einander entgegengesetzte Weisen. Nur der Chemiker vermag zu entscheiden, dass hier nicht wirklich verschiedenartige Körper vorliegen, dass z. B. der rothe Phosphor nicht ein anderes Element ist, als der

farblose Phosphor. Man ist im Stande, aus dem farblosen Phosphor den rothen zu bereiten, ohne dass chemische Verbindung oder Zersetzung stattfindet, und man vermag eben so den rothen Phosphor ohne Gewichtsveränderung in farblosen Phosphor umzuwandeln. Der active Sauerstoff wird durch Erwärmen geruchlos und inactiv. — Auch bei Verbindungen redet man wohl von verschiedenen Zuständen oder Modificationen, wenn man Verschiedenheit der Eigenschaften nicht auf andere Weise zu erklären vermag.

In früherer Zeit nannte man die kleinsten Theile, aus denen man sich, der atomistischen Theorie gemäss, die Materie bestehend denkt, sehr gewöhnlich, wie Atome, so auch Molecüle. Dies Wort wird in neuerer Zeit mit einem ganz anderen Begriffe in der Chemie angewandt. Man will nämlich darunter die kleinsten Massenbeträge der Körper verstanden wissen, welche im freien Zustande bestehen können, während man Atome die kleinsten Massenbeträge nennt, welche in Verbindungen vorkommen. Die Molecüle sind Gruppen von Atomen; die Atome, so bald sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden, treten in Folge gegenseitiger Anziehung zu Molecülen zusammen. Jedes Molecül muss daher mindestens aus 2 Atomen bestehen. Das Molecül des Wasserstoffs ist H_2, ist eine Gruppe von 2 Atomen Wasserstoff; das Molecül des Kaliums ist Ka_2, das Molecül des Chlors ist Cl_2, besteht aus 2 Atomen Chlor.

Man denkt sich also, dass die Atome nicht im freien Zustande bestehen können, wenigstens nicht unter gewöhnlichen Umständen und auf die Dauer. Sind nicht verschiedenartige Atome vorhanden, welche zu Molecülen von Verbindungen zusammentreten, so vereinigen sich die gleichartigen Atome zu Molecülen von Elementen. Wie das Molecül der Chlorwasserstoffsäure: HCl, aus 2 verschiedenartigen Atomen besteht, so ist das Molecül des Wasserstoffs: HH, aus zwei gleichartigen Atomen gebildet. Das starke Vereinigungsstreben der Körper im *statu nascendi*, erklärt sich aus der starken chemischen Polarität der freien, noch nicht zu Molecülen vereinigten Atome.

Wenn die Molecüle der Elemente, die kleinsten im freien Zustande auftretenden Massenbeträge der Elemente sind, so kann natürlich bei der Zerlegung einer Verbindung nie weniger als ein Molecül der Elemente frei werden und bei chemischen Processen, z. B. Substitutionen, nie weniger als ein Molecül in Wirksamkeit sein. In der That hat sich nun namentlich bei den organischen Verbindungen ergeben, dass bei Reactionen, wo Chlor und Wasserstoff thätig sind, stets 2 Atome Chlor und Wasserstoff oder ein Multiplum von 2 Atomen, eine paare Anzahl von Atomen Wasserstoff und Chlor thätig sind. Eben so hat sich ergeben, dass wenn Wasser aus einer organischen Verbindung frei wird, stets 2 HO oder eine paare Anzahl von Atomen HO auftreten, dass also H_2O_2 (= 18 Wasser) das Molecül des Wassers ist, die relativ kleinste im freien Zustande auftretende Menge Wasser.

Das Molecül der Chlorwasserstoffsäure, HCl, wird von 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure gebildet, das Molecular-Volumen der Chlorwasserstoffsäure ist 2, wenn H (1 Wasserstoff, 1 Aeq.-Atom Wasserstoff) = 1 Vol. gesetzt wird. Das Molecül des Wasserstoffs: H_2, des Stickstoffs: N_2, des Chlors: Cl_2, besteht ebenfalls aus 2 Vol., und so sind allgemein 2 Vol. der Körper im Gaszustande das Molecül. Da nicht O (8 Sauerstoff) = 1 Vol., son-

dern Θ (16 Sauerstoff) = 1 Vol., wenn H = 1 Vol., so ist das Molecül des Sauerstoffs Θ_2, eben so das des Schwefels S_2. H_3N ist 2 Vol. Ammoniakgas, also das Molecül; $H_2\Theta$ ist 2 Vol. Wassergas, das Molecül.

Wenn man nicht H (1 Wasserstoff) = 1 Vol. nimmt, sondern 'H oder h 0,5 Wasserstoff) = 1 Vol. nimmt (Seite 77), so besteht begreiflich das Molecül der Chlorwasserstoffsäure, HCl, aus 4 Volumen. Denn H ist dann 2 Vol., Cl ist 2 Vol., HCl ist $'H_2'Cl_2$ oder h_2cl_2. Die Molecüle der andern Körper werden dann ebenfalls aus 4 Vol. gebildet. H_2 sind 4 Vol., denn sie sind $'H_4$ oder h_4; N_2 sind 4 Vol., denn sie sind $'N_4$ oder n_4; H_3N sind 4 Vol., denn sie sind $'H_6'N_2$ oder h_6n_2. Da bei der Annahme, dass 'H oder h = 1 Vol., nicht Θ (16 Sauerstoff) sondern O (8 Sauerstoft) = 1 Vol. ist, so ist das Molecül des Sauerstoffs, O_4, das des Schwefels, S_4. Das Molecül des Wassers ist H_2O_2, denn 4 Vol. Wasserstoff (H_2 = $'H_4$ oder h_4) und 2 Vol. Sauerstoff (O_2) geben 4 Vol. Wasserdampf.

Weil das Molecular-Volumen der gasförmigen Körper gleich gross ist, so kann man bei der chemischen Vereinigung der Gase und bei der Zersetzung gasförmiger Verbindungen vorhersagen, ob und welche Volumveränderung stattfindet. Ein Molecül Wasserstoff (H_2) und 1 Molecül Chlor (Cl_2) geben 2 Molecüle Chlorwasserstoff (2 HCl); das Volumen muss also bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor ungeändert bleiben. 2 Molecüle Wasserstoff (2 H_2) und 1 Molecül Sauerstoff (Θ_2) geben 2 Molecüle Wasser (2 $H_2\Theta$); es müssen also aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wassergas entstehen, es muss eine Verdichtung in dem Verhältnisse von 3 : 2 erfolgen.

So redet man denn jetzt in der Chemie von Atomen, Molecülen und Aequivalenten als von ganz verschiedenen Dingen, versteht, wie gesagt, unter Atomen die kleinsten chemisch untheilbaren Massenbeträge der Materie, welche in Verbindungen vorkommen, unter Molecülen die geringste Menge von Substanz, welche im freien Zustande existiren kann, unter Aequivalenten die chemisch gleichwerthigen Massenbeträge, die Massenbeträge, in denen die Körper einander vertreten.

Wenn man die Gesammtheit der chemischen Verbindungen mit dem Auge des Chemikers überblickt, so stellt sich deutlich heraus, dass Gruppen gebildet werden können, welche Verbindungen umfassen, die in ihrer Constitution einander ähnlich sind. Man hat schon seit recht langer Zeit solche zu einer Gruppe gehörenden Verbindungen, Verbindungen von gleichem Typus genannt; HCl, HJ, KaCl, FeJ, KaCy u. s. w. sind Verbindungen von gleichem Typus, sind analoge Verbindungen, Verbindungen, in denen man ein Element durch eine äquivalente Menge eines anderen Elements, oder eines zusammengesetzten Radicals, vertreten denken kann. Betrachtet man HCl als den Typus der Gruppe, so werden die übrigen Verbindungen, Verbindungen vom Typus HCl genannt. KaCl ist HCl, worin H durch Ka vertreten ist; in KaCy befindet sich Cyan (C_2N) an der Stelle von Chlor. Ebenso haben immer HO, HS, KaO, AmS (H_4NS), ferner H_3N, H_3P, H_3As, als Verbindungen von gleichem Typus gegolten.

Später wurde das Wort Type besonders in der organischen Chemie gebraucht. Dumas nannte nämlich Verbindungen von gleichem Typus diejenigen Verbindungen, welche durch äquivalente Substitution entstehen. Die Verbindungen: C_2H_4, C_2H_3Cl, $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3, C_2Cl_4, sind Verbin-

dungen von gleichem Typus, oder Verbindungen vom Typus der Verbindung: C_2H_4, aus welcher sie durch Substitution von Chlor für Wasserstoff entstehen; sie enthalten dieselbe Anzahl von Atomen auf gleiche Weise gruppirt.

Von grosser Wichtigkeit wurde die Entdeckung von Verbindungen, deren chemischer Charakter der des Ammoniaks ist und welche sich auch ihrer Entstehung nach als substituirtes Ammoniak betrachten lassen, als Ammoniak, worin der Wasserstoff theilweis oder ganz durch zusammengesetzte Radicale vertreten ist. Eine solche Verbindung ist z. B. die Verbindung: C_4H_7N. Wie die Formel geschrieben ist, hat sie keine Aehnlichkeit mit der Formel für Ammoniak: H_3N. Schreibt man aber die Formel für die Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und, zur besseren Vergleichung, die Formel für Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, so erscheint die Verbindung als Ammoniak, worin 1 Aeq. Wasserstoff (H) durch das zusammengesetzte Radical C_4H_5 vertreten ist, durch Aethyl. — Die Verbindung $C_{12}H_{15}N$ hat ganz gleiche Constitution mit der eben erwähnten Verbindung, sie ist $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$, nämlich Ammoniak, in welchem alle drei Aequivalente Wasserstoff (H_3) durch 3 Aequivalente Aethyl vertreten sind. — In der Verbindung $C_{16}H_{19}N$ sind die drei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks durch drei verschiedene Radicale, nämlich durch Methyl, Aethyl und Amyl vertreten, sie ist: $\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$.

Die Entdeckung der Verbindungen, welche sich wohlbegründet und ungezwungen auf den Typus Ammoniak: H_3N, zurückführen lassen, welche mit vollem Rechte als Atomgruppirungen betrachtet werden können, die der Atomgruppirung des Ammoniaks gleichen, hat vorzüglich Veranlassung gegeben, alle chemischen Verbindungen auf gewisse Typen zurückzuführen, mit gewissen einfachen Atomgruppirungen zu vergleichen, gleichsam aus gewissen Atomgruppen entstanden zu denken, auf ähnliche Weise, wie die substituirten Ammoniake aus der Gruppe: H_3N.

Als Haupttypen oder Grundtypen nimmt die neuere Typentheorie, deren Gründer Gerhardt ist, die folgenden Gruppen an, je nachdem O = 1 Vol. und Atom oder Θ = 1 Vol. oder Atom gesetzt wird:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad\text{oder}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Gruppen sind also das Molecül des Wasserstoffs, des Wassers und des Ammoniaks, sind Massenbeträge, welche gleichen Volumen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak im Gaszustande entsprechen und zwar nach den ersten Formeln 4 Volumen, nach den zweiten 2 Volumen. Da nämlich die Formel für das Ammoniak: H_3N, 4 Vol. entspricht, wenn O = 1 Vol., H = 2 Vol., N = 2 Vol., und eine Vereinfachung hier nicht denkbar ist, so kann der Typus Wasser nicht HO geschrieben werden, weil diese Formel

nur 2 Vol. entspricht, er muss, wie angegeben: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ geschrieben werden. Wird $\Theta = 1$ Vol., $H = 1$ Vol., $N = 1$ Vol. genommen, so ergiebt sich die Gleichheit der Volume von selbst, denn H_3N ist 2 Vol., $H_2\Theta$ ist 2 Vol. und diese Formel kann nicht vereinfacht werden.

Ausser diesen Haupttypen oder Grundtypen hat man nun noch abgeleitete Typen, die ziemlich überflüssig erscheinen, wie der Typus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, der durch $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ überflüssig wird [1]), multiple Typen und gemischte Typen.

Multiple Typen sind die Vielfachen der obigen Typen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3.$$

Gemischte Typen sind Typen, welche aus 2 Typen bestehen. Der Typus Wasserstoff-Wasser ist z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{oder:} \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Anfangs wurde die Typentheorie nur auf die organischen Verbindungen angewandt, man dachte sich eben nur die organischen Verbindungen aus den Typen entstehend durch Eintreten von zusammengesetzten Radicalen, organischen Radicalen, an die Stelle des Wasserstoffs der Typen, später wurde sie auch auf die anorganischen Verbindungen ausgedehnt, wurde auch bei diesen nicht allein eine Vertretung der Elemente der Typen durch andere Elemente, sondern auch durch zusammengesetzte Radicale zugegeben. Natürlich ist dann von einer Chemie der einfachen und einer Chemie der zusammengesetzten Radicale nicht mehr die Rede (Seite 19).

Einige wenige Beispiele müssen hier genügen, die Anwendung der Typentheorie zu zeigen. Ich will dabei Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff mit den Zeichen Θ, Ꞩ, Ꞓ in die typischen Formeln aufnehmen, weil diese sogleich die Untheilbarkeit ersehen lassen, was nicht der Fall, wenn man O_2, S_2, C_2 schreibt. In dem Typus: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ erscheint eine theilweise Vertretung des Sauerstoffs nicht denkbar, in dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist sie denkbar.

Chlorwasserstoff: HCl, Jodkalium: KaJ, Cyanäthyl: C_4H_5, C_2N (AeCy) sind Verbindungen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, sind: $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}Ka\\J\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_5\\\text{Ꞓ}N\end{matrix}\right\}\ \left(\text{oder}\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}\right)$.
Um Raum zu sparen schreibt man auch hier die Formeln, wenn nicht die Constitution besonders hervorgehoben werden soll: HCl, KaJ, Ꞓ_2H_5, ꞒN.

[1]) Es wäre aber vielleicht richtiger, den Typus $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ anstatt des Typus $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ zu nehmen.

Die Verbindung, welche wir Kalihydrat nennen, ist nach der Formel: KaO, HO eine Verbindung von Kali und Wasser; nach der typischen Ansicht ist sie keine solche, kein Hydrat, sondern eine Verbindung vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, nämlich $\left.\begin{matrix}H\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$, also eine Atomgruppirung wie sie das Wasser darstellt, worin 1 Aequivalent oder 1 Atom Wasserstoff durch 1 Aeq. oder 1 At. Kalium vertreten wird. Die Formel: KaO, HO lässt ein Austreten von Wasser aus der Verbindung möglich erscheinen, die typische Formel nicht. In der That kann man aus dem Kalihydrat durch Entziehung von Wasser nicht Kali (wasserfreies Kali: KaO) erhalten, wohl aber durch Einführen von Kalium an die Stelle des noch vorhandenen 1 Aeq. Wasserstoffs. Das Kali ist also nicht: KaO, sondern es ist: $\left.\begin{matrix}Ka\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $Ka_2\Theta$.

Der Alkohol: $C_4H_6O_2$, erscheint nach der Formel: $(C_4H_5)O, HO$, als das Hydrat des Aethyloxyds, als eine dem Kalihydrat analoge Verbindung: AeO, HO. Die typische Formel für den Alkohol ist: $\left.\begin{matrix}H\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, welche anzeigt, dass 1 Aeq. Wasserstoff des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ durch das Alkoholradical Є_2H_5 (Aethyl) vertreten ist. Der Alkohol ist auch hiernach dem sogenannten Kalihydrat analog, enthält Aethyl an der Stelle, wo dies Kalium enthält.

Aus dem Alkohol lässt sich Aether darstellen, welcher, wenn man dem Alkohol die Formel $(C_4H_5)O, HO$ giebt, Aethyloxyd ist, nämlich die Formel: C_4H_5O erhält. Die Gewinnung von Aether aus Alkohol beruht danach auf einer Entziehung von Wasser. Während aber die Formel für den Alkohol: $C_4H_6O_2$ 4 Vol. repräsentirt (O = 1 Vol., H = 2 Vol.), repräsentirt die Formel für den Aether: C_4H_5O nur 2 Vol. Schon dies spricht für eine Verdoppelung dieser Formel, macht den Aether zu $C_8H_{10}O_2$. Die typische Formel für den Alkohol: $\left.\begin{matrix}H\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ lässt ohne Weiteres die Entstehung einer Verbindung C_4H_5O aus demselben unmöglich erscheinen, da Θ untheilbar ist; sie zeigt aber, dass durch Eintreten von Є_2H_5 (Aethyl) an die Stelle von H, die Verbindung $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, das ist $\text{Є}_4H_{10}\Theta$ oder $C_8H_{10}O_2$, der Aether, gebildet werden kann.

Das Salpetersäurehydrat: HO, NO_5 erhält die Typenformel: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Die Formel: HO, NO_5 bezeichnet eine Verbindung von Wasser und wasserfreier Salpetersäure; die typische Formel bezeichnet eine Verbindung vom Wassertypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$; 1 Aeq. Wasserstoff des Typus ist durch das Säureradical $N\Theta_2$ vertreten. Nach dieser Formel ist die Verbindung eben so wenig ein Hydrat, als Kalihydrat und Alkohol Hydrate sind; sie wird Salpetersäure, nicht Salpetersäurehydrat genannt. Wird auch das zweite Aequivalent Wasserstoff des Typus durch das Säureradical vertreten, so entsteht das Salpetersäureanhydrid: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta = N_2\Theta_5$ oder N_2O_{10}. Die Verbindung NO_5, welche wir wasserfreie Salpetersäure nennen, kann nicht existiren.

Der Salpeter, das salpetersaure Kali: KaO, NO_5, ist gleichsam Salpeter-

säurehydrat, in welchem das Wasser durch Kali, oder der Wasserstoff durch Kalium vertreten ist. Die typische Formel ist: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$, sie zeigt an, dass das Salz eine der Salpetersäure: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, analoge Atomgruppirung ist, worin H durch Ka vertreten wird. Aus $NH\Theta_3$ entsteht $NKa\Theta_3$, oder aus NHO_6 entsteht $NKaO_6$.

Das Schwefelsäurehydrat: HO,SO_3, erhält die typische Formel: $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = SH_2\Theta_4 = S_2H_2O_8$. Es ist keine Verbindung von Wasser und Schwefelsäure, sondern es ist eine Verbindung vom multiplen Typus: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, es ist die Schwefelsäure. Man erkennt, dass hier 2 Aeq. oder Atome Wasserstoff (H_2) des Typus, durch 1 Aeq. oder Atom des Säureradicals: $S\Theta_2$ vertreten sind; dies Radical wird deshalb ein 2atomiges oder 2äquivalentiges Radical genannt. Ein Radical, was in gleicher Weise 3 Aeq. oder 3 At. Wasserstoff (H_3) vertreten kann, heisst ein 3atomiges oder 3äquivalentiges. Man bezeichnet oft die Zweiatomigkeit oder Dreiatomigkeit der Radicale durch zwei oder drei Kommata über den Formeln der Radicale. Die einatomigen Radicale durch ein Komma zu bezeichnen, ist überflüssig. Die Schwefelsäure ist also: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Die gewöhnliche Phosphorsäure ist: $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$; eine Verbindung vom multiplen Typus: $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, worin H_3 durch das 3atomige Phosphorsäureradical: $P\Theta_2$ vertreten ist. Sie ist das, was wir das Hydrat der Phosphorsäure nennen und durch die Formel: $3HO,PO_5$ bezeichnen.

Die Salpetersäure: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, die Schwefelsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, die Phosphorsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, unterscheiden sich, wie man sieht, wesentlich dadurch, dass die erstere 1 Aequivalent durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält, die beiden anderen resp. 2 oder 3 Aequivalente davon enthalten. Daraus folgt, dass die Salpetersäure eine einbasische Säure ist, die Schwefelsäure eine zweibasische, die Phosphorsäure eine dreibasische Säure (S. 56).

Man sieht ferner, dass die Salpetersäure mit einer Base nur ein Salz geben kann, mit Kali z. B. nur das Salz $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$. Die Schwefelsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ kann aber mit Kali zwei Salze geben, es können nämlich entweder beide Aequivalente Wasserstoff durch Kalium vertreten werden, oder aber es wird nur ein Aequivalent Wasserstoff vertreten. In jenem Falle entsteht das Salz: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\Ka_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, das neutrale Salz; in diesem Falle entsteht das Salz: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H.Ka\end{matrix}\right\}\Theta_2$, das saure Salz. Aus gleichem Grunde vermag die Phosphorsäure mit Kali drei verschiedene Salze zu liefern, oder richtiger gesagt, muss es drei Salze geben, deren Atomgruppirung der der Phosphorsäure gleicht; sie enthalten resp. 3, 2 oder 1 Aeq. Kalium an der Stelle von 3, 2 oder 1 Aeq. Wasserstoff. Es leuchtet auch ein, dass die mehrbasischen Säuren Salze geben

können, welche an der Stelle des Wasserstoffs verschiedene Metalle enthalten; die Schwefelsäure z. B. das Salz: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ Na.Ka\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Säuren sind also nach der Ansicht von den Typen Verbindungen, welche Salze geben in Folge der Vertretung von Wasserstoff durch ein Metall. Einbasische Sauerstoffsäuren sind Verbindungen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, worin das eine Aequivalent Wasserstoff des Typus durch ein Säureradical vertreten ist, das zweite Aequivalent Wasserstoff durch Metalle vertretbar ist. — Zweibasische Säuren sind Verbindungen vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$; es sind hier neben dem Säureradicale 2 Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoff vorhanden u. s. w. — Wasserstoffsäuren sind Verbindungen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$, worin das eine Aequivalent Wasserstoff des Typus durch ein Salzradical, durch ein Halogen, vertreten ist, das andere durch ein Metall vertretbar ist. Die Vertretung liefert Haloidsalze, während die Vertretung bei den Sauerstoffsäuren Amphidsalze liefert.

Wenn die Schwefelsäure die Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ erhält, so ist das Schwefelsäureanhydrid, die sogenannte wasserfreie Schwefelsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, im Typus: $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ist jeder der beiden H_2 durch das 2atomige Schwefelsäureradical vertreten. Die Formel lässt sich einfach auch schreiben: $\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\}\,\Theta$ das Anhydrid gehört dann dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ an, die beiden Atome Wasserstoff sind durch 1Atom des Säureradicals vertreten.

Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass man die Schwefelsäure, auch wenn man der Ansicht von den Typen nicht huldigt und wenn man O und S, nicht Θ und S, darin annimmt, zu einer zweibasischen Säure machen kann. Schreibt man die Formel für die Säure SO_3, so ist die Säure eine einbasische Säure, schreibt man die Formel S_2O_6, so wird die Säure zweibasisch, da ihr Aequivalent verdoppelt wird. Im ersteren Falle ist das saure Kalisalz: $KaO, SO_3 + HO, SO_3$, im letzteren Falle ist es: $KaO.HO, S_2O_6$, denn in diesem Falle erhält das neutrale Salz die Formel: $2KaO, S_2O_6$, während es im ersteren Falle die Formel: KaO,SO_3 erhält. — So ist es auch mit der Kohlensäure; dieselbe ist einbasisch, wenn man ihre Formel CO_2 schreibt; sie ist zweibasisch, wenn man ihr die Formel: C_2O_4 giebt. — Schwefelsäure und Kohlensäure werden natürlich auch zweibasisch, wenn man ihre Formeln, ohne Rücksicht auf die Typen, $S\Theta_3$ und $\mathrm{C}\Theta_2$ schreibt, d. h., wenn man für Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff die Atomgewichte 16, 32, 12 nimmt.

Das Platinchlorür: PtCl, ist eine Verbindung vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$, ist $\left.\begin{matrix}Pt\\ Cl\end{matrix}\right\}$. Was ist das Platinchlorid: $PtCl_2$? Ist es eine Verbindung vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}$, so muss man sagen, dass Pt als 2atomiges oder 2äquivalentiges Radical

fungirt; die Formel ist dann: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Pt}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. Nimmt man an, dass das Platin zwei verschiedene Aequivalente habe, ein grosses, Pt, und ein kleines, pt, das halb so viel wiegt wie das grosse, so wird das Platinchlorid: $\left.\begin{matrix}pt\\ Cl\end{matrix}\right\}$, also eine Verbindung vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$, wie das Chlorür (Seite 51).

Das Eisenchlorür: FeCl, ist $\left.\begin{matrix}Fe\\ Cl\end{matrix}\right\}$; das Eisenchlorid: Fe_2Cl_3, ist entweder $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{(Fe_2)}\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$, also eine Verbindung vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}$, worin H_3 durch das 3atomige (3äquivalentige) Radical: (Fe_2) vertreten ist, oder es ist $\left.\begin{matrix}fe\\ Cl\end{matrix}\right\}$, worin fe = $Fe_{2/3}$. — Salpetersaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3, 3NO_5$, ist entweder: $\left.\begin{matrix}(N\Theta_2)_3\\ \overset{\prime\prime\prime}{(Fe_2)}\end{matrix}\right\}\Theta_3$ oder $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ fe\end{matrix}\right\}\Theta$ (Seite 57 und 63).

Wenn man ein Radical (einfaches oder zusammengesetztes) ein zweiatomiges oder dreiatomiges nennt, im Fall es 2 oder 3 Atome H vertreten kann, so erscheint natürlich H als Repräsentant der einatomigen Radicale. Es ist klar, dass sich mit einem Atome eines einatomigen Radicals stets nur 1 Atom eines anderen einatomigen Radicals verbinden kann. In den Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$ oder HH kann H nur durch ein Atom eines einatomigen Radicals vertreten werden. In den Verbindungen: HCl, HJ, KaCl sind also, wie H, so auch Cl, J, Ka, einatomig.

Ein Radical, von welchem 1 Atom mit 2 Atomen Wasserstoff, mit H_2, oder mit 2 Atomen eines andern einatomigen Radicals sich verbindet, muss ein zweiatomiges Radical sein, ein Radical, von welchem 1 Atom mit 3 Atomen Wasserstoff oder mit 3 Atomen eines andern einatomigen Radicals in Verbindung tritt, muss dreiatomig sein. Θ, S sind zweiatomig, sie sind im Wasser und Schwefelwasserstoff mit 2 Atomen Wasserstoff verbunden: $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $H_2\Theta$, $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S$ oder H_2S. Werden die beiden Atome Wasserstoff durch ein zweiatomiges Radical vertreten, so entstehen Verbindungen, welche aus je 1 Atom zweiatomiger Radicale bestehen. N und P sind dreiatomig, sie finden sich im Ammoniak und Phosphorwasserstoff mit 3 Atomen Wasserstoff verbunden: $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ oder H_3N und $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}P$ oder H_3P.

Die Typen $H_2\Theta$ und H_3N selbst können auf den Wasserstofftypus zurückgeführt, von diesem abgeleitet werden; man kann sich Θ für 2 At. H, N für 3 At. H eingetreten denken. Aus $\begin{matrix}HH\\ HH\end{matrix}$ entsteht $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta}$, aus $\begin{matrix}HH\\ HH\\ HH\end{matrix}$ entsteht $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime}{N}$.

In dem Kohlenwasserstoff $ƐH_4$ oder $H_4Ɛ$ ist, wie man sieht, Ɛ mit 4 Atomen Wasserstoff verbunden, Ɛ erscheint also vieratomig, so dass den oben angeführten Typen noch der Typus: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Ɛ$ zugefügt werden kann.

Man glaube nicht, dass die Atomigkeit oder Aequivalentigkeit der Radicale stets dieselbe sei, sie kann wechseln. Der Stickstoff tritt im Stickstoffoxydul $N_2Θ$ einatomig, in der Salpetersäure: $N_2Θ_5$ fünfatomig auf; der Phosphor erscheint im Phosphorsuperchlorid: PCl_5 fünfatomig.

Bei der Dehnbarkeit der Grundsätze der sogenannten Typentheorie — man hat ausser den Haupttypen, multiple Typen, kann beliebige gemischte Typen machen, darf die Radicale bald einatomig, bald mehratomig annehmen — hat es meistens keine Schwierigkeit, für eine chemische Verbindung einen Typus zu finden, aus welchem sich eine gewisse Anzahl von Reactionen anschaulich machen lassen, und die Theorie gestattet sogar, einer Verbindung verschiedene typische Formeln zu geben, um die eine oder andere Reaction zu erläutern, indem sie ausspricht, ihre Formeln seien nicht Constitutionsformeln sondern Reactionsformeln. Anstatt zu sagen, es giebt Reactionen, bei denen das Radical, welches in einer Verbindung anzunehmen ist, unverändert sich übertragen lässt, aber auch Reactionen, bei denen das Radical selbst eine Veränderung erleidet, ein anderes Radical entsteht, wie es begreiflich, weil es ein zusammengesetztes, wird für diese Reactionen das neu entstandene Radical als in der früheren Verbindung vorhanden angenommen. Es ändert in der Sache nichts, wenn man anstatt des Worts Radical, das Wort Rest setzt, beide Worte bedeuten dasselbe, bezeichnen gewisse Atomgruppen, die sich in einer Zahl von Verbindungen finden.

Von grossem Interesse sind die Versuche, aus der Atomigkeit der Elemente, die Verbindungen abzuleiten, welche sie zu geben vermögen und die Grenze der möglichen Verbindungen derselben festzustellen. Man denkt sich z. B. die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs durch vorhandene vier Verwandtschaftseinheiten oder Affinitäten bedingt. In den Verbindungen: $ƐH_4$, $ƐH_3Cl$, $ƐHCl_3$, $ƐΘ_2$, $ƐS_2$ sind alle vier befriedigt, die Grenze ist erreicht; in der Verbindung $ƐΘ$ (Kohlenoxyd) sind zwei Affinitäten unbefriedigt, die Verbindung verhält sich wie ein zweiatomiges Radical, das z. B. $ƐΘΘ$ (Kohlensäure) oder $ƐΘCl_2$ (Phosgen) geben kann, indem die beiden freien Affinitäten befriedigt werden. — Ist der Phosphor fünfatomig, so sind in der Verbindung: PH_3 (Phosphorwasserstoff: H_3P) nur drei von den fünf Affinitätseinheiten ausgeglichen; in der That giebt Phosphorwasserstoff die Verbindung: PH_3HJ. — Eben so verhält es sich mit dem Stickstoff im Ammoniak: NH_3; das Ammoniak giebt: NH_3HCl. — In der Verbindung: $As(ƐH_3)_2Cl_3$ sind die 5 Affinitätseinheiten des Arsens durch $(ƐH_3)_2$ und Cl_3 befriedigt.

Man nimmt also jetzt für die Ursache, was man früher für die Wirkung nahm. Früher sagte man, weil es eine Verbindung von der Formel: $ƐH_4$ giebt, und weil äquivalente Substitution für Wasserstoff möglich ist, können Verbindungen vom Typus $ƐH_4$ entstehen, jetzt sagt man, weil der Kohlenstoff vieratomig ist, entstehen solche Verbindungen. Früher sagte

man, weil die höchste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs $\bar{C}\Theta_2$ ist, kann $\bar{C}\Theta$ noch Θ aufnehmen, nicht mehr, jetzt bringt man dies auf Rechnung der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs.

Es giebt Verbindungen, deren Formeln: $\bar{C}_2H_4Cl_2$ und $\bar{C}_2H_3Cl_3$ sind. Da $\bar{C}$ als vieratomig gilt, so sollte man meinen, dass in den Verbindungen, worin $\bar{C}_2$ vorkommt, 8 Atome der übrigen Elemente oder Radicale sich finden müssten. Dies ist, wie man sieht, nicht der Fall, es sind nur 6 Atome vorhanden; von den acht Affinitäten der beiden $\bar{C}$ werden nämlich zwei ausgeglichen durch die Vereinigung zu $\bar{C}_2$.

Es sind die Verbindungen Ca_2S_4 und Ba_2S_4 bekannt; Calcium und Barium müssten danach vieratomig sein. Weshalb nimmt man den Wasserstoff nicht für zweiatomig, da er doch Wasserstoffsuperoxyd: $H\Theta$ bildet? So in vielen anderen Fällen.

Eine der wesentlichsten Folgen der Erhöhung des Atomgewichts des Sauerstoffs von 8 auf 16, des Schwefels von 16 auf 32 ist Trennung derjenigen Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen von denjenigen Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen, welche hinsichtlich der Constitution analog erscheinen. HCl, $KaCl$, HO, KaO, HS, KaS, $FeCl$, FeO, sind nach diesen Formeln analoge, einander entsprechende Verbindungen; sie sind es nicht mehr, so bald man die Formeln schreibt: HCl, $KaCl$, $H_2\Theta$, $Ka_2\Theta$, H_2S, Ka_2S, $FeCl$, $Fe_2\Theta$. Es ist vorzüglich der Umstand, dass in den organischen Verbindungen, wie eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen ($C = 6$) so auch eine paare Anzahl von Atomen Sauerstoff ($O = 8$) und Schwefel ($S = 16$) vorkommen und dass Verbindungen des Sauerstoffs (und Schwefels), welche dem Kalihydrate, dem Alkohol und ähnlichen entsprechen, bei dem Chlor, Brom, Jod nicht oder doch nur sehr selten vorkommen, welche zur Vereinigung der zwei Atome O und S zu einem Atome Θ und S geführt haben. Für $\left.\begin{matrix}H\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$, $\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_5\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$, $\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S$ giebt es keine analoge Chlorverbindungen. Allgemein, es giebt sehr viele Oxyde und Sulfurete mit zwei verschiedenen Radicalen, aber fast nur Chloride, Bromide, Jodide, mit einem Radicale. Derselbe Grund, welcher zur Annahme der mehrbasischen Säuren führt, führt zu Θ, S für O und S, und in der That entspricht das Wasser einer zweibasischen Säure.

Nachdem nun die Aufgabe unserer Wissenschaft festgestellt ist, nachdem erläutert ist, was man unter Elementen und Verbindungen zu verstehen habe, nachdem die Eintheilung der Elemente und der Verbindungen, die Entstehung und Zersetzung der Verbindungen besprochen, die Gesetze für die chemische Vereinigung erklärt, die Benennung, Bezeichnung und Constitution der Verbindungen abgehandelt sind, kann zu der speciellen Betrachtung der verschiedenen Elemente und ihrer Verbindungen übergegangen werden. Es ist indess zweckmässig, zuvor Einiges aus der Physik ins Gedächtniss zurückzurufen und einige Ausdrücke zu erläutern, deren Bedeutung man beim Eintritt in den praktischen Theil der Chemie kennen muss.

Maasse sind die Einheiten zur Bestimmung der Grösse, der Dimensionen der Körper. Man hat Längenmaasse, Flächenmaasse und Körper-

maasse. Die Längenmaass-Einheiten sind meistens willkürlich angenommene Längen und sie sind in den verschiedenen Ländern sehr verschieden. Eine sehr bekannte Längen-Einheit ist der Fuss, eingetheilt in 12 oder 10 Zoll, zu 12 oder 10 Linien. Weshalb der Preussische oder Rheinländische Fuss, der Pariser Fuss, der Englische Fuss u. s. w. die Länge haben, die sie haben, darüber kann man keine Auskunft geben. Die Flächenmaass- und Körpermaass-Einheiten sind die Quadrate und Würfel (Cuben) der Längenmaass-Einheit (Quadratfuss, Cubikfuss). Für gewisse Zwecke hat man aber noch andere Maasseinheiten, z. B. Ruthe, Meile, Morgen, Scheffel, Quart, deren Betrag in Fussen, Quadratfussen, Cubikfussen oder Cubikzollen festgestellt wird.

Das neuere französische Längenmaass ist ein rationelles Maass, es ist aus einer bestimmten, unveränderlichen Grösse abgeleitet und wird in wissenschaftlichen Werken allgemein benutzt. Die Einheit dieses Maasses ist das Meter (*Mètre*); es ist der zehnmillionste Theil des Erdquadranten, das ist, der Entfernung des Aequators vom Nordpole. Die Vervielfachung und Theilung geschieht nach dem Decimalsysteme.

10 Meter	= 1 Decameter.	0,1 Meter ($0{,}1^m$)	= 1 Decimeter.
100 „	= 1 Hectometer.	0,01 „ ($0{,}01^m$)	= 1 Centimeter.
1000 „	= 1 Kilometer.	0,001 „ ($0{,}001^m$)	= 1 Millimeter.

$0{,}760^m$ sind also $^{760}/_{1000}$ Meter, sind 760 Millimeter (760^{mm}). Die Namen Quadratmeter, Cubikmeter, Cubikdecimeter, Cubikcentimeter (CC.) verstehen sich von selbst. 1 Cubikdecimeter (1000 CC.) ist das Liter (*Litre*), das gewöhnliche französische Flüssigkeitsmaass.

In neuerer Zeit hat man die Fusse der verschiedenen Länder mit dem Meter genau verglichen und so den Betrag derselben genau festgestellt. 1 Par. Fuss = 0,32484 Meter; 1 Par. Zoll = 27,070 Millimeter; 1 Par. Linie = 2,2558 Millimeter; — 1 Preuss. (Rheinl.) Fuss = 0,31385 Meter; 1 Preuss. Zoll = 26,154 Millimeter; 1 Preuss. Linie = 2,1795 Millimeter; — 1 Engl. Fuss = 0,3048 Meter; 1 Engl. Zoll = 25,40 Millimeter; 1 Engl. Linie = 2,117 Millimeter.

Gewichte sind die Einheiten zur Bestimmung der Masse, der Massenbeträge der Körper. Wie die bei uns üblichen Längenmaasse willkürlich genommene Längenbeträge sind, so sind auch die üblichen Gewichte meist willkürlich genommene Massenbeträge, z. B. die Pfunde der verschiedenen Länder. Das französische Gewicht ist ein rationelles Gewicht, ist von einer unveränderlichen Grösse abgeleitet und wird in allen wissenschaftlichen Werken benutzt. Die Einheit dieses Gewichts, das Gramm, ist das Gewicht von 1 CC. (1 Cubikcentimeter) Wasser, bei dessen grösster Dichtigkeit, im luftleeren Raume gewogen.

10 Gramm	= 1 Decagramm.	0,1 Gramm	= 1 Decigramm.
100 „	= 1 Hectogramm.	0,01 „	= 1 Centigramm.
1000 „	= 1 Kilogr. (1 Kilo).	0,001 „	= 1 Milligramm.

1,256 Grm. sind also $1^{256}/_{1000}$ Gramm oder, wie man es ausspricht, 1 Gramm 256 Milligramm. 0,015 Grm. sind 15 Milligramm. Das in Deutschland jetzt übliche Pfund ist 500 Grm., also $^1/_2$ Kilo.

Bei dem Gebrauche des französischen Maasses und Gewichts gewährt die Beziehung zwischen Maass und Gewicht oft grosse Bequemlichkeit. Da

Bayerische Staatsbibliothek München

z. B. 1 Liter = 1000 CC., so ist auch 1 Liter = 1000 Gramm Wasser. (Siehe unten Wägen und Messen.)

Das Thermometer ist das Instrument zum Messen der Temperatur, das ist der freien, fühlbaren Wärme, nach dem Betrage der Ausdehnung einer Flüssigkeit, gewöhnlich des Quecksilbers. Die bei uns übliche Thermometerscala ist die Réaumur'sche, bei welcher die Temperatur des schmelzenden Eises mit 0°, die Temperatur des siedenden Wassers mit 80° bezeichnet ist. In Frankreich und in wissenschaftlichen Werken bei uns, benutzt man die hunderttheilige Scala, die Scala von Celsius, bei welcher der Siedepunkt des Wassers mit 100° bezeichnet ist. Das Verhältniss zwischen den Graden nach Réaumur und den Graden nach Celsius ist also 80 : 100 = 4 : 5; also 4° R. = 5° C. — In England und Amerika hat man die Scala von Fahrenheit; bei dieser ist der Schmelzpunkt des Eises mit 32, der Siedepunkt des Wassers mit 212 bezeichnet, der Abstand zwischen beiden Punkten also in 180 Theile getheilt. Das Verhältniss der Grade der drei Scalen zu einander ist daher 80 : 100 : 180 = 4 : 5 : 9. Bei der Verwandlung der Grade nach Réaumur oder Celsius in Grade nach Fahrenheit, und umgekehrt, muss man berücksichtigen, dass 0° R. und 0° C. der Temperatur 32° F. entsprechen. Die Formeln zur Verwandlung der Grade der einen der drei Scalen in die andere sind:

t^0 Réaumur $= {}^5/_4 . t^0$ Celsius $= {}^9/_4 . t^0 + 32$ Fahrenheit,
t^0 Celsius $= {}^4/_5 . t^0$ Réaumur $= {}^9/_5 . t^0 + 32$ Fahrenheit,
t^0 Fahrenheit $= {}^5/_9\ (t^0 - 32)$ Celsius $= {}^4/_9\ (t^0 - 32)$ Réaumur.

Da das Quecksilber bei — 40° C. gefriert, so ist das Quecksilber-Thermometer zum Messen von Temperaturen unter 40° C. nicht mehr brauchbar; man muss dann ein Alkohol-Thermometer anwenden, und da das Quecksilber bei etwa + 360° C. siedet, so kann es für höhere Temperaturen auch nicht benutzt werden; man benutzt dann meistens ein Luftthermometer.

Ueber 150° C. giebt das Quecksilber-Thermometer die Temperatur nicht mehr genau genug an, weil sich das Quecksilber nicht gleichmässig ausdehnt, sondern die, durch dasselbe Quantum Wärme verursachte Ausdehnung in höheren Temperaturen grösser ist, als in niederen Temperaturen. Man muss dann die Grade des Quecksilber-Thermometers corrigiren, in Grade des Luftthermometers verwandeln, welches die Temperatur richtig angiebt, weil die Luft sich gleichmässig bei allen Temperaturen ausdehnt. Die folgende Tabelle kann zu der Correction benutzt werden:

Quecksilber-Thermometer	150°	200°	250°	300°	360°
Luft-Thermometer	148,7°	197°	245°	292,7°	350°.

Wenn bei Temperaturbestimmungen mittelst des Thermometers, nicht das ganze Quecksilber des Thermometers in der zu messenden Temperatur sich befindet, wenn also z. B. das Quecksilber in der Röhre (der Quecksilberfaden) nicht, oder zum Theil nicht, die Temperatur der Kugel hat, so muss dieserhalb eine Correction ausgeführt werden, so muss man berechnen, wie hoch das Quecksilber stehen würde, wenn auch der ganze Quecksilberfaden der betreffenden Temperatur ausgesetzt wäre. Man hat den abgelesenen Graden zu addiren:

$$n.(T - t).0{,}000154,$$

in welcher Formel n die Länge des in der niederen Temperatur t befindlichen Quecksilberfadens in Graden bedeutet, T die Temperatur, welche das Thermometer zeigt, 0,000154 die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas für 1° C. (der scheinbare Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers für 1° C.). Z. B. das Thermometer zeige in einer siedenden Flüssigkeit 250° C. (T), es rage oberhalb 10° C. aus der siedenden Flüssigkeit heraus und hier sei die Temperatur (welche durch ein besonderes Thermometer zu messen ist) 40° C. (t), so hat ein Quecksilberfaden von $250 - 10 = 240°$ Länge (n) eine um $250 - 40 = 210°$ niedrigere Temperatur als das Quecksilber in der siedenden Flüssigkeit. Man hat also zu addiren: $240 . (250 - 40) . 0{,}000154 = 240 . 210 . 0{,}000154 = 7{,}7°$ C. Die corrigirte Temperatur ist also $250 + 7{,}7 = 257{,}7°$ C.

Das Barometer ist das Instrument, welches den zeitigen Luftdruck in Zollen oder Millimetern einer Quecksilbersäule angiebt. Steht das Barometer 28 Zoll (336 Linien), so drückt die Luft mit einem Gewichte, das gleich ist dem Gewichte einer 28 Zoll hohen Quecksilbersäule. In wissenschaftlichen Werken wird der Luftdruck in Millimetern Quecksilberhöhe angegeben. Man verwandelt die Linien in Millimeter durch Multiplication mit 2,2558. Die folgende Tabelle macht die Rechnung überflüssig.

Zoll.	Lin.	Millimet.	Zoll.	Lin.	Millimet.	Zoll.	Lin.	Millimet.	Lin.	Millim.
26	0	703,82	27	0	730,89	28	0	757,96	0,1	0,22
	1	706,07		1	733,15		1	760,22	0,2	0,45
	2	708,33		2	735,40		2	762,47	0,3	0,67
	3	710,59		3	737,66		3	764,73	0,4	0,90
	4	712,84		4	739,91		4	766,98	0,5	1,12
	5	715,10		5	742,17		5	769,24	0,6	1,35
	6	717,36		6	744,42		6	771,49	0,7	1,57
	7	719,61		7	746,68		7	773,75	0,8	1,80
	8	721,86		8	748,94		8	776,11	0,9	2,020
	9	724,12		9	751,19		9	778,26		
	10	726,38		10	753,45		10	780,51		
	11	728,63		11	755,70		11	782,77		

Da der Barometerstand bei verschiedenen Temperaturen für denselben Luftdruck verschieden ist, in Folge der Ausdehnung des Quecksilbers, so reducirt man den bei irgend einer Temperatur abgelesenen Barometerstand auf die Temperatur 0°, nach der Formel:

$$B_o = \frac{B_t}{1 + 0{,}00018 . t} \text{ oder genähert: } B_o = B_t \; (1 - 0{,}00018 . t),$$

Bayerische Staatsbibliothek München

in welcher B_0 der Barometerstand bei 0°, B_t der Barometerstand bei der betreffenden Temperatur t^0 C., 0,00018 der wahre Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers für 1° C. ist. Von welcher Wichtigkeit die Kenntniss des zeitigen Luftdrucks bei manchen chemischen Arbeiten ist, wird sich unten zeigen.

Der Aggregatzustand der Körper ist ein dreifacher; die Körper sind entweder starr oder tropfbarflüssig (flüssig) oder luftförmig (gasförmig, Gase[1]). Im Allgemeinen ist der Aggregatzustand von der Temperatur abhängig und viele Körper können in allen drei Aggregatzuständen auftreten (Eis, — flüssiges Wasser, — Wassergas oder Wasserdampf).

Ist ein Körper bei gewöhnlicher Temperatur starr, so nennt man den Punkt, bei welchem er flüssig wird, den Schmelzpunkt; ist der Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, so nennt man den Punkt, bei welchem er starr wird, den Gefrierpunkt. (Schwefel schmilzt, Wasser gefriert.)

Starre und flüssige Körper, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei erhöhter Temperatur in Gas, in Dampf verwandeln (verdampfen, verdunsten), heissen flüchtige Körper im Gegensatz zu den nichtflüchtigen Körpern, welche selbst bei sehr hoher Temperatur nicht verdampfen. Eine scharfe Grenze ist nicht zu ziehen; es zeigen sich die verschiedensten Grade von Flüchtigkeit und man unterscheidet danach sehr schwer flüchtige Körper, wenig flüchtige, leichter flüchtige, sehr flüchtige u. s. w. Eisen ist ein nicht flüchtiges Metall, es giebt selbst in sehr hoher Temperatur keinen Dampf; Zink ist ein flüchtiges Metall, es verwandelt sich bei starker Glühhitze in Dampf; Wasser ist noch weit flüchtiger, es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur (Abtrocknen des Regens, Trocknen der Wäsche); Aether ist höchst flüchtig, er verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Alle riechenden Körper sind flüchtig, der in die Nase dringende Dampf veranlasst den Geruch.

Die Temperatur, bei welcher ein flüssiger Körper nicht mehr flüssig sein kann, sondern gasförmig, dampfförmig wird, heisst der Siedepunkt. Die Flüssigkeit verwandelt sich dann nicht allein von der Oberfläche ab in Dampf, in Gas, wie bei dem Verdunsten, sondern es entstehen im Innern desselben Dampfblasen oder Gasblasen, namentlich an der Wand der erhitzten Gefässe, in denen sich die Flüssigkeit befindet, darin besteht die Erscheinung des Siedens.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befindet, unter gewöhnlichen Umständen also abhängig von dem Drucke der Luft. Er ist die Temperatur, bei welcher der Dampf der Flüssigkeit den Druck überwindet, der auf ihr lastet. Wasser siedet bei 100° C., wenn der Barometerstand 760^{mm} ist; bei diesem Barometerstande ist der Siedepunkt des Wassers auf dem Thermometer notirt worden. Bei 100° C. übt dann der Wasserdampf denselben Druck aus, welchen

[1]) Im gewöhnlichen Leben braucht man für das Wort starr meistens das Wort fest, man redet von flüssigen und festen Körpern. Dies ist nicht gut, denn Festigkeit ist nur eine Eigenschaft mancher starrer Körper; ein Körper kann starr sein, ohne fest zu sein. Fest ist ein Körper, wenn er nicht leicht zerbrochen oder zerrissen werden kann. Eisen ist starr und fest, Glas ist starr aber nicht fest, sondern spröde.

Bayerische Staatsbibliothek München

eine Quecksilbersäule von 760^{mm} Höhe ausübt (Spannkraft, Tension des Dampfes bei 100° C. = 1 Atmosphäre). Ist der Barometerstand höher oder niedriger, so siedet das Wasser bei höherer oder niedrigerer Temperatur. Bei der Bestimmung des Siedepunkts einer Flüssigkeit muss also der Barometerstand, der Druck überhaupt, berücksichtigt werden. — Je niedriger der Siedepunkt einer Flüssigkeit liegt, desto flüchtiger ist sie; Aether ist flüchtiger als Wasser, weil sein Siedepunkt bei 35° C. liegt.

Wenn flüchtige Flüssigkeiten schon bei gewöhnlicher Temperatur eine bemerkbare Menge von Dampf geben, verdunsten, so vergrössern sie das Volumen eines Gases, in welches sie gebracht werden, weil zu dem Volumen des Gases das Volumen des Dampfes kommt. Man misst die Menge des Dampfes, welche sich bildet nach der Tension des Dampfes bei der betreffenden Temperatur (siehe Wägen und Messen, Seite 103).

Wägen und Messen sind Operationen, welche der Chemiker ausserordentlich häufig vorzunehmen hat. Durch Wägen, mittelst Waage und Gewichten, wird der Massenbetrag eines Körpers ermittelt. Man bestimmt dadurch nämlich den Druck, welchen ein Körper ausübt und der Druck ist proportional seiner Masse. Ein Körper wiegt 1 Kilogramm, heisst, er übt auf eine Unterlage denselben Druck aus, wie die Masseneinheit, welche man das Kilogramm nennt[1]). Grössere Gewichte giebt man in Kilogrammen an, kleinere in Grammen und Milligrammen (siehe Gewichte).

[1]) Es ist unrichtig zu sagen, dieser oder jener Körper ist ein Pfund schwer, man muss sagen, der Körper wiegt ein Pfund. Man verwechselt nämlich im gewöhnlichen Leben schwer sein und Gewicht haben, man verwechselt die Schwere mit dem Gewichte. — Die Schwere der Körper ist das Resultat des Angezogenwerdens von der Erde; sie zeigt sich im Fallen der Körper, die Körper fallen, weil sie schwer sind, weil sie von der Erde angezogen werden. Der Betrag der Schwere, die Stärke der Anziehung bedingt die Schnelligkeit, die Geschwindigkeit beim Fallen. Da nun alle Körper von der Erde gleich stark angezogen werden, so sind alle Körper gleich schwer, so fallen alle Körper auf der Erde gleich schnell, wenn kein Hinderniss vorhanden; im luftleeren Raume fällt eine Feder so schnell wie ein Stück Blei. Es ist nämlich bei dem Fallen ganz gleichgültig, wie viel die Masse der Körper beträgt, weil es keinen Unterschied macht, ob 1 Theilchen eines Körpers oder 10 Theilchen eines Körpers fallen. Zehn Menschen, die zusammen einen Weg zurücklegen, kommen nicht früher an, als ein einzelner Mensch ankommt. Auf dem Monde fallen die Körper langsamer, sind sie also weniger schwer, weil die Anziehungskraft des Mondes kleiner ist als die der Erde. Die Stärke der Anziehung ist nämlich der Masse proportional und die Masse des Mondes ist geringer als die Masse der Erde. — Das Gewicht der Körper ist der Druck, welchen die Körper ausüben, in Folge ihrer Schwere, in Folge ihres Strebens zu fallen; dabei kommt nun nicht allein die Schwere, die Geschwindigkeit in Betracht, sondern auch die Masse der Körper, denn 10 Theilchen eines Körpers werden zehnmal so stark drücken, als 1 Theilchen drückt, eben so wie zehn Menschen ein Hinderniss, das sich auf dem Wege findet, z. B. ein Thor, das zu erbrechen ist, eher beseitigen können als ein Mensch es kann. Das Gewicht ist das, was der Mechaniker das mechanische Moment nennt, das Product der Multiplication der Masse mit der Geschwindigkeit. Da nun beim Wägen, bei der Gewichtsbestimmung, der eine Factor, nämlich die Geschwindigkeit, immer derselbe ist, weil eben alle Körper gleich schwer sind, gleich schnell fallen, so ist das Gewicht allein proportional der Masse und deshalb benutzen wir den Druck der Körper zur Bestimmung ihres Massenbetrags. Man bringt den Körper auf die eine Wagschale, diese sinkt in Folge des Drucks, welchen der Körper ausübt, man legt auf die andere Wagschale Gewichte, Masseneinheiten, bis diese denselben Druck ausüben, wie der Körper, bis die Wage wieder im Gleichgewicht ist. Wie sehr der Druck, das mechanische Moment, von der Masse und Geschwindigkeit abhängig ist, dafür lassen sich ganz

Der Einfluss, welchen beim Wägen der starren Körper der Umstand auf die Gewichtsbestimmung ausübt, dass man nicht im luftleeren Raume, sondern in der Luft wägt, ist so gering, dass er für gewöhnliche Fälle unberücksichtigt bleiben kann und für solche Fälle auch nie berücksichtigt wird. Bei sehr genauen Wägungen wird das Gewicht auf den luftleeren Raum reducirt; man addirt dem gefundenen Gewichte, das Gewicht des dem Volumen des gewogenen Körpers gleichen Volumens Luft bei dem stattfindenden Barometerstande und der stattfindenden Temperatur, nachdem man zuvor von diesem Gewichte das Gewicht des, dem Volumen der Gewichtsstücke gleichen Volumens Luft abgezogen hat. Jeder Körper, welcher in irgend einem Medium (Luft, Wasser u. s. w.) gewogen wird, verliert nämlich so viel von seinem wirklichen Gewichte, als ein, seinem Volumen gleiches Volumen des Mediums wiegt (siehe specifisches Gewicht). Das Volumen eines starren Körpers, in CC. ausgedrückt, erfährt man, wenn man sein Gewicht, in Grammen ausgedrückt, durch sein specif. Gewicht, seine Dichte, dividirt.

Bei genauen Wägungen von Flüssigkeiten ist zu berücksichtigen, dass man die Gefässe, in denen man die Flüssigkeiten wägt, nicht luftleer wägt, nicht luftleer tarirt. Allerdings giebt man im gewöhnlichen Leben so wenig auf die Luft, dass man jedes Gefäss, was Luft enthält, ein leeres nennt. Giesst man nun eine Flüssigkeit in ein Gefäss, so wird die Luft verdrängt, das Gewicht der Flüssigkeit daher um so viel niedriger gefunden, als das Gewicht des Volumens der verdrängten Luft beträgt. Wägt man z. B. in eine Glasflasche bei 16° C. 360 Grammen Wasser ein, so werden 360 CC. Luft verdrängt und man muss daher dem Gewichte des Wassers das Gewicht von 360 CC. Luft von 16° C. addiren. Bei sehr genauen Wägungen ist auch noch das von dem Glase selbst und das von den Gewichten verdrängte Volumen Luft in Rechnung zu bringen.

Zum Messen von Flüssigkeiten und Gasen werden Glasgefässe, wie Flaschen, Cylinder, Röhren benutzt, die man in Liter oder Cubikcentimeter getheilt hat. Eine Literflasche ist z. B. eine Flasche, welche bis an eine Marke am Halse genau 1 Liter fasst. Eine Maassröhre oder graduirte Röhre ist eine Röhre, welche in Cubikcentimeter und deren Theile getheilt ist.

Bei dem Messen von Flüssigkeiten muss die Temperatur berücksichtigt werden, wegen des Einflusses, den dieselbe auf das Volumen ausübt. 1 Liter Wasser hat bei 20° C. ein anderes Gewicht als bei 12° C., im ersteren Falle nämlich ein kleineres Gewicht, weil das Wasser, wie alle Körper, durch Erwärmen ausgedehnt wird. Soll also ein in einer Maassflasche oder Maassröhre gemessenes Volumen Luft stets dasselbe Gewicht haben, so muss man es stets bei derselben Temperatur messen. Deshalb muss man auch die

verständliche Beispiele anführen. Eine Flintenkugel kann man nicht durch ein Brett werfen, wohl aber durch ein Brett schiessen; die Masse ist in beiden Fällen dieselbe; die Geschwindigkeit ist aber sehr verschieden. Eine hundertpfündige Kanonenkugel, die mit derselben Schnelligkeit die Kanone verlässt, wie eine einpfündige, wirkt hundertmal so stark als diese. So grosse Schiffe, wie der Great Eastern, zerreissen armstarke Ketten wie Bindfaden, wenn sie sich auf den Wellen nur schaukeln; die Geschwindigkeit ist hier gering, aber die Masse ist colossal. Die grössten Wirkungen zeigen sich natürlich, wenn grosse Massen mit grosser Geschwindigkeit sich bewegen, z. B. Eisenbahnzüge.

Temperatur kennen, bei welcher die Maassflaschen und Maassröhren ausgemessen, graduirt sind.

Bei dem Messen der Gase müssen stets der Barometerstand und die Temperatur berücksichtigt werden, da beide von grossem Einflusse auf das Volumen der Gase sind. Das Volumen eines Gases ist nämlich abhängig von dem Drucke, unter welchem sich das Gas befindet, also unter gewöhnlichen Umständen abhängig von dem Luftdrucke, dem Barometerstande, und die Gase verändern mit der Temperatur ihr Volumen sehr bedeutend.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze stehen Volumen der Gase und Druck im umgekehrten Verhältnisse zu einander; also z. B. Druck: 1, Volum: 1; Druck: 2, Volum: $\frac{1}{2}$; Druck: $\frac{1}{2}$, Volum: 2.

Die Ausdehnung der nicht verdichtbaren Gase durch die Wärme beträgt für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers (für 1° C.) $\frac{1}{273}$ ihres Volumens bei 0° C. 273 CC. Gas bei 0° C. werden zu 274 CC. bei 1°, zu 283 CC. bei 10°, zu 293 CC. bei 20° C. Man sagt, der Ausdehnungscoëfficient ist für 1° C. $\frac{1}{273}$ oder, was dasselbe, 0,003665. 1 Vol. Gas von 0° C. wird bei t° C. zu $1 + 0{,}003665 \, . \, t$ Vol. Für verdichtbare Gase ist der Ausdehnungscoëfficient grösser, für Kohlensäuregas z. B. 0,00369, für Schwefligsäuregas 0,00384.

Um genaue und vergleichbare Resultate beim Messen von Gasen zu bekommen, müsste man daher stets bei ein und demselben Barometerstande (überhaupt Drucke) und bei ein und derselben Temperatur messen. Da dies nun nicht möglich ist, so corrigirt, reducirt man die bei irgend einem Barometerstande oder bei irgend einer Temperatur gemessenen Volumina auf ein und denselben Barometerstand und ein und dieselbe Temperatur. Man hat dazu den Barometerstand von 760^{mm} und die Temperatur 0° C. gewählt, und nennt jenen deshalb den Normalbarometerstand oder Normaldruck, diese die Normaltemperatur.

Auf welche Weise diese Correctionen ausgeführt werden, ergiebt sich aus dem, was eben über den Betrag der Veränderungen des Volumens durch Druck und Temperatur gesagt worden ist. 60 CC. Gas, gemessen bei 743^{mm} B, wie viel beim Normal-Barometerstand? 58,65 CC. Es ist $760 : 743 = 60 : x$. Allgemein

$$V_o = \frac{VB}{760},$$

wo V_o das Volumen beim Normal-Barometerstande, V das Volumen bei dem zeitigen Barometerstande B, letzteren in Millimetern ausgedrückt.

60 CC. Gas gemessen bei 16° C., wie viel bei der Normal-Temperatur? 56,67 CC. Es ist: $(273 + 16) : 273 = 60 : x$, also $289 : 273 = 60 : x$. Allgemein

$$V_o = V \, . \, \frac{273}{273 + t} \text{ oder } = \frac{V \, . \, 273}{273 + t},$$

wo V_o das Volumen bei der Normaltemperatur, V das Volumen bei der Temperatur t, bei welcher man gemessen hat. Oder

$$V_o = V \, . \, \frac{1}{1 + 0{,}003665 \, . \, t} = \frac{V}{1 + 0{,}003665 \, . \, t}.$$

Man kann natürlich die Correction auf die Normaltemperatur mit der Correction auf den Normalbarometerstand verbinden; man hat dann

$$V_o = \frac{V \,.\, 273 \,.\, B}{(273 + t) \,.\, 760} \text{ oder } = \frac{V \,.\, B}{(1 + 0{,}003665 \,.\, t) \,.\, 760}.$$

Also z. B. 60 CC. Gas bei 743^{mm} B und 16° C., wie viel bei 760^{mm} B und 0° C.? Man hat:

$$\frac{60 \,.\, 273 \,.\, 743}{(273 + 16) \,.\, 760} = \frac{60 \,.\, 273 \,.\, 743}{289 \,.\, 760} = \frac{12170340}{219640} = 55{,}4 \text{ CC.}$$

Oder

$$\frac{60 \,.\, 743}{1 + 0{,}003665 \,.\, 16 \,.\, 760} = \frac{44580}{1{,}05864 \,.\, 760} = \frac{44580}{804{,}56\,.\,.} = 55{,}4 \text{ CC.}$$

Die Rechnung ist mittelst Logarithmen sehr schnell ausgeführt, da man sich die Logarithmen für 273, für 760, und für 273 + *t* oder 1 + 0,003665.*t* für die gewöhnlichen Temperaturen, ein für allemal notiren kann. Man hat dann stets nur die Logarithmen für das gemessene Volumen Gas und für den Barometerstand aufzusuchen. Ich will die fraglichen Logarithmen hier geben.

log. 273 = 2,4361626 *log*. 760 = 2,8808136

log. 273 + 10 = *log*. 283 = 2,4517864
log. 273 + 11 = *log*. 284 = 2,4533183
log. 273 + 12 = *log*. 285 = 2,4548449
log. 273 + 13 = *log*. 286 = 2,4563660
log. 273 + 14 = *log*. 287 = 2,4578819
log. 273 + 15 = *log*. 288 = 2,4593925
log. 273 + 16 = *log*. 289 = 2,4608978
log. 273 + 17 = *log*. 290 = 2,4623980
log. 273 + 18 = *log*. 291 = 2,4638930
log. 273 + 19 = *log*. 292 = 2,4653829
log. 273 + 20 = *log*. 293 = 2,4668676
log. 273 + 21 = *log*. 294 = 2,4683473
log. 273 + 22 = *log*. 295 = 2,4698220
log. 273 + 23 = *log*. 296 = 2,4712917
log. 273 + 24 = *log*. 297 = 2,4727564
log. 273 + 25 = *log*. 298 = 2,4742163

log. 1 + 0,003665 . 10 = *log*. 1,03663 = 0,0156322
log. 1 + 0,003665 . 11 = *log*. 1,04031 = 0,0172045
log. 1 + 0,003665 . 12 = *log*. 1,04398 = 0,0186922
log. 1 + 0,003665 . 13 = *log*. 1,04764 = 0,0202121
log. 1 + 0,003665 . 14 = *log*. 1,05131 = 0,0212348
log. 1 + 0,003665 . 15 = *log*. 1,05497 = 0,0232402
log. 1 + 0,003665 . 16 = *log*. 1,05864 = 0,0247483
log. 1 + 0,003665 . 17 = *log*. 1,06230 = 0,0262472
log. 1 + 0,003665 . 18 = *log*. 1,06597 = 0,0277450
log. 1 + 0,003665 . 19 = *log*. 1,06963 = 0,0292336
log. 1 + 0,003665 . 20 = *log*. 1,07330 = 0,0307211
log. 1 + 0,003665 . 21 = *log*. 1,07696 = 0,0321996
log. 1 + 0,003665 . 22 = *log*. 1,08063 = 0,0336771
log. 1 + 0,003665 . 23 = *log*. 1,08429 = 0,0351455
log. 1 + 0,003665 . 24 = *log*. 1,08796 = 0,0366129
log. 1 + 0,003665 . 25 = *log*. 1,09172 = 0,0381112

Berechnen wir das obige Beispiel mittelst der Logarithmen, so haben wir:

log. 60 = 1,7781513 *log*. 289 = 2,4608978
log. 273 = 2,4361626 *log*. 760 = 2,8808136
log. 743 = 2,8709888 5,3417114
7,0853027
— 5,3417114
1,7435913 Zahl: 55,4.

Oder:

$$\begin{array}{lrl} log.\ 60 = & 1,7781513 \\ log.\ 743 = & 2,8709888 \\ \hline & 4,6491401 \\ - & 2,9055619 \\ \hline & 1,7435782 & \text{Zahl: } 55,4. \end{array} \qquad \begin{array}{lr} log.\ 1,05864 = & 0,0247483 \\ log.\ 760\ \ = & 2,8808136 \\ \hline & 2,9055619 \end{array}$$

Beim Ablesen des Volumens eines Gases befindet sich das Gas nur dann unter dem zeitigen Luftdrucke, wenn die Flüssigkeit, über welcher man das Gas gesammelt hat, die Sperrflüssigkeit (Wasser oder Quecksilber), in dem graduirten Gefässe, worin das Gas enthalten ist, ebenso hoch steht, wie ausserhalb desselben. Steht die Sperrflüssigkeit in dem Gefässe höher als ausserhalb desselben, so befindet sich das Gas unter einem, dem Niveau-Unterschiede entsprechenden geringeren Drucke, weil ein Theil des Luftdrucks von dem Drucke der Flüssigkeitssäule ausgeglichen wird.

Angenommen, es sei ein Gas in einer graduirten Röhre über Quecksilber enthalten und zu messen. Geht es an, so drückt man beim Ablesen des Volumens die Röhre so tief in das Quecksilber hinab, dass das Quecksilber in der Röhre und ausserhalb derselben gleich hoch steht; geht dies nicht an, weil das Gefäss, in welchem die Röhre steht, nicht tief genug ist, so muss man mittelst eines Zirkels und eines Maassstabes messen, um wie viel Millimeter das Quecksilber in der Röhre höher steht, als ausserhalb desselben, und diesen Betrag muss man von dem zeitigen Barometerstande abziehen. Ist z. B. der Niveau-Unterschied (*d*) 81 Millimeter und der Barometerstand 755^{mm}, so befindet sich das Gas in der Röhre unter dem Drucke von $755 - 81 = 674^{mm}$. In den obigen Formeln ist alsdann für B zu setzen $B - d$.

Wenn die Sperrflüssigkeit nicht Quecksilber, sondern Wasser ist, und es findet ein Niveau-Unterschied statt, so muss man die Wasserhöhe in Quecksilberhöhe verwandeln, indem man sie durch 13,5 dividirt; das Quecksilber ist nämlich 13,5mal dichter als Wasser. Betrüge auch hier der Niveau-Unterschied 81 Millimeter, so hätte man $\frac{81}{13,5} = 6^{mm}$ von dem Barometerstande abzuziehen.

Wird ein Gas über Wasser, oder feucht, nicht getrocknet, über Quecksilber gemessen, so ist sein Volumen grösser als im trockenen Zustande, weil ihm dann Wasserdampf, Wassergas beigemischt ist. Lässt man nämlich zu einem über Quecksilber befindlichen trockenen Gase einen Tropfen Wasser treten, so vergrössert sich das Volumen des Gases sofort, weil sich Wasserdampf bildet und es wird in Folge davon das Quecksilber um einen gewissen Betrag herabgedrückt. Die Menge des Wasserdampfes, welche sich bildet, also die Grösse des Betrages, um welchen das Quecksilber herabgedrückt wird, ist von der Temperatur abhängig, steigt mit der Temperatur. Das Maass der Menge des vorhandenen Wasserdampfes ist der Druck, welchen der entstandene Wasserdampf ausübt, die Spannkraft oder Tension des Wasserdampfs. Bei $+ 20^{0}$ C. ist die Tension des Wasserdampfs grösser, als bei $+ 10^{0}$ C., weil sich bei jener Temperatur mehr Wasserdampf bildet, als bei dieser Temperatur, natürlich unter der Voraussetzung, dass eine hinreichende Menge Wasser vorhanden ist. Die folgende Tabelle zeigt die Tension des Wasserdampfs in Millimetern Quecksilberhöhe bei den gewöhnlichen Temperaturen:

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
10° C.	9,1mm	16° C.	13,5mm	21° C.	18,5mm
11	9,8	17	14,4	22	19,6
12	10,4	18	15,3	23	20,8
13	11,1	19	16,3	24	22,1
14	11,9	20	17,4	25	23,5
15	12,7				

Mit Hülfe dieser Tabelle ist die Reduction des Volumens eines mit Feuchtigkeit gesättigten Gases auf das Volumen im trockenen Zustande leicht zu bewerkstelligen. Man hat nur von dem zeitigen Luftdrucke, dem Barometerstande, den Betrag der Tension des Wasserdampfs bei der stattfindenden Temperatur (f) abzuziehen und die so entstandene Zahl ($B - f$) bei der Berechnung auf den Normalbarometerstand u. s. w. zu benutzen. Um ein, der Verminderung des Drucks um diesen Betrag (f) entsprechendes Volumen ist nämlich das Volumen des Gases durch den vorhandenen Wasserdampf vergrössert. Angenommen, man habe das Volumen eines mit Feuchtigkeit gesättigten Gases, bei 16° C. und bei 755mm B zu 20 CC. gefunden, so erfährt man das Volumen des trockenen Gases, wenn man bei der Reduction des Volumens auf den Normalbarometerstand anstatt der Zahl 755 (B) die Zahl 755 — 13,5 ($B - f$), also 741,5 in Rechnung bringt. Man hat also: $\frac{20 \, . \, 741,5}{760} = 19,5$ CC.[1]). Es mag nochmals gesagt sein, dass diese Correction nur für mit Feuchtigkeit völlig gesättigtes Gas gilt, will man daher ein Gas feucht über Quecksilber messen, so muss man stets einen Tropfen Wasser in die Röhre bringen.

Nimmt man die Correction wegen des Niveau-Unterschieds und wegen der Feuchtigkeit in die Formeln für die Correction auf den Normaldruck und die Normaltemperatur auf, so werden die Formeln:

$$V_o = \frac{V \, . \, 273 \, . \, (B - d - f)}{(273 + t) \, . \, 760} \text{ oder } \frac{V \, . \, B - d - f}{(1 + 0,003665 \, . \, t) \, . \, 760}.$$

Aus einem gemessenen Volumen Gas berechnet sich leicht das Gewicht des Gases, indem man das Volumen, in Litern oder Cubikcentimetern ausgedrückt, mit dem Gewichte von 1 Liter (1000 CC.) oder 1 CC. des Gases multiplicirt. Die Gewichte von 1 Liter der verschiedenen Gase sind für diesen Zweck mit der grössten Genauigkeit ermittelt worden und gelten stets für den Normaldruck (760mm) und die Normaltemperatur (0° C.). 1 Liter Sauerstoffgas wiegt 1,4298 Grm., 1 CC. Sauerstoffgas wiegt also 0,0014298 Grm.; 1 Liter Wasserstoffgas wiegt 0,089578 Grm. Nimmt man an, dass das Gewicht des Wasserstoffgases genau $^1/_{16}$ des Gewichts des gleichen Volumens Sauerstoffgas sei, und nimmt man an, dass das Gewicht von 1 Liter Sauerstoffgas genauer bestimmt sei, als das von 1 Liter Wasserstoff, so berechnet sich das Gewicht von 1 Liter Wasserstoffgas zu 0,089362 Grm.

1) Nimmt man als Divisor anstatt der Zahl 760 (Normalbarometerstand) die Zahl 755 (den zeitigen Barometerstand), so erfährt man natürlich das Volumen des trockenen Gases bei diesem Barometerstande. Man hat $\frac{20 \, . \, 741,5}{755} = 19,6$ CC. Die 20 CC. feuchtes Gas bestehen also bei 16° C. aus 19,6 CC. trockenem Gase und 0,4 CC. Wasserdampf (Wassergas).

Specifisches Gewicht (Dichte, Dichtigkeit). Gleiche Volumina der Körper haben bekanntlich ein sehr verschiedenes Gewicht. Darauf bezieht sich der sehr übliche Ausdruck: ein Körper ist schwerer oder leichter als ein anderer, z. B. Blei ist schwerer als Holz, Oel ist leichter als Wasser; man meint damit eben, das Gewicht dieser Körper ist bei gleichem Volumen verschieden, man denkt sich gleiche Volumina der Körper gewogen [1]). Die Gewichte gleicher Volumina der Körper werden nun die specifischen Gewichte der Körper genannt; die specifischen Gewichte sind die absoluten Gewichte das Volumen = 1. Da die Verschiedenheit des Gewichts, welches die Körper bei gleichem Volumen zeigen, abhängig ist von der Verschiedenheit des Betrags der Masse, welche die Körper in gleichem Volumen enthalten, also von dem, was man die Dichte oder Dichtigkeit der Körper nennt, so sind Dichte, Dichtigkeit, specifisches Gewicht gleichbedeutend.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper kann man begreiflich jedes beliebige gleiche Volumen der verschiedenen Körper wägen, eben so gut z. B. einen Cubikzoll als einen Cubikcentimeter, und man kann bei der Wägung jede beliebige Gewichtseinheit, z. B. eben so gut Grane als Gramme benutzen, man bekommt danach verschiedene Zahlen, aber die Zahlen stehen stets in demselben Verhältnisse zu einander; die specifischen Gewichte sind Verhältnisszahlen. Man ist nun übereingekommen, bei der Angabe der specifischen Gewichte der starren und flüssigen Körper das specifische Gewicht des Wassers = 1,000.. zu setzen, das specifische Gewicht des Wassers als Einheit der specifischen Gewichte der starren und flüssigen Körper zu nehmen. Man vergleicht also das Gewicht jedes starren Körpers und jeder Flüssigkeit mit dem Gewichte eines gleich grossen Volumens Wasser und setzt bei der Vergleichung das Gewicht des Wassers = 1,000.. — Da die Körper mit der Temperatur ihr Volumen ändern, also bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Dichte, ein verschiedenes specifisches Gewicht haben, so muss bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes die Temperatur berücksichtigt und angegeben werden.

Am anschaulichsten lässt sich mit Flüssigkeiten zeigen, was man unter specifischem Gewichte versteht und wie man das specifische Gewicht ermittelt. Man nehme ein Fläschchen, wäge es (tarire es), fülle es mit Wasser und bestimme das Gewicht des Wassers; man giesse dann das Wasser aus, trockne das Fläschchen, fülle es mit Kochsalzlösung und bestimme deren Gewicht. Man wird finden, dass die Salzlösung mehr wiegt, als das Wasser, dass also das Fläschchen ein grösseres Gewicht Salzlösung fasst als Wasser. Der Grund ist eben, dass die Salzlösung dichter ist, ein grösseres specifisches Gewicht hat, als das Wasser. In welchem Verhältnisse das specifische Gewicht der Salzlösung zu dem des Wassers steht, erfährt man, wenn man das Gewicht der Salzlösung durch das Gewicht des Wassers dividirt. Angenommen, es seien in das Fläschchen 21 Grm. Wasser und 25,2 Grm. Salzlösung hineingegangen, so ist das specifische Gewicht der Salzlösung $\frac{25,2}{21} = 1,2$; die Salzlösung ist also

[1]) Ich habe hier die Ausdrücke: ein Körper ist schwerer als ein anderer, Blei ist schwerer als Holz, gebraucht, weil diese Ausdrücke eben die gebräuchlichen sind, sie sind aber ganz falsch (vergl. die Anmerkung Seite 99).

1,2mal dichter als das Wasser, sie wiegt 1,2mal so viel als das gleiche Volumen Wasser wiegt. Das Quecksilber ist 13,5mal dichter als Wasser.

Sehr zweckmässig bedient man sich zur Bestimmung des specif. Gewichts der Flüssigkeiten dünner, kleiner, bauchiger Fläschchen mit engem Halse, an welchem sich eine Marke, ein mit Diamant oder einer Feile gemachter dünner Strich befindet. Man tarirt das Fläschchen, füllt es bis zur Marke mit Wasser von einer bestimmten Temperatur (etwa 16° C.) und notirt sich dies Gewicht ein für allemal. Man trocknet dann das Fläschchen aus, füllt es bis zur Marke mit der Flüssigkeit, deren specif. Gewicht ermittelt werden soll und welche die Temperatur des Wassers hat, und bestimmt deren Gewicht. Man dividirt dann, wie angegeben, das Gewicht der Flüssigkeit durch das Gewicht des Wassers. Z. B. das Fläschchen fasse bis an die Marke gefüllt, 20,35 Grm. Wasser von 16° C. und 37,3 Grm. Schwefelsäure von derselben Temperatur, so ist das specifische Gewicht der Säure bei 16° C. $\frac{37,3}{20,35} = 1,833$, das des Wassers bei dieser Temperatur $= 1,000$.

Soll das Wasser nicht bei 16° C., sondern bei einer andern Temperatur z. B. + 4° C. oder bei 0° C. = 1,000 gesetzt werden, so muss man das gefundene specif. Gewicht der Flüssigkeit mit dem specif. Gewichte, welches das Wasser bei 16° C. hat, wenn man sein specif. Gewicht bei 4° C. oder 0° C. = 1,000 setzt, multipliciren (siehe bei Wasser). Kennt man den Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit, so lässt sich natürlich auch das specif. Gewicht der Flüssigkeit auf eine andere Temperatur reduciren. Bei sehr genauen Bestimmungen des specif. Gewichts müssen die Gewichte des Wassers und der Flüssigkeit auf den luftleeren Raum corrigirt werden.

Das Gewicht eines starren Körpers mit dem Gewichte eines gleich grossen Volumens Wasser zu vergleichen, also das specif. Gewicht eines starren Körpers zu finden, hat ebenfalls keine Schwierigkeit. Ein Körper verliert nämlich beim Wägen in Wasser soviel von seinem Gewichte, als ein seinem Volumen gleiches Volumen Wasser wiegt. Man hat also nur nöthig, den Körper auf gewöhnliche Weise, d. h. in der Luft, zu wägen, ihn dann in Wasser zu wägen, und das Gewicht des Körpers mit dem Gewichtsverluste, den er im Wasser erleidet, zu dividiren, um sein specif. Gewicht zu erfahren; z. B. ein Stück Eisen wiegt: 16,120 Grm., verliert im Wasser an Gewicht: 2,1 Grm., also specif. Gewicht des Eisens $\frac{16,12}{2,1} = 7,724$. Es versteht sich, dass auch hier die Temperatur des Wassers beachtet werden muss und dass man für sehr genaue Versuche das Gewicht des Körpers auf den luftleeren Raum reduciren muss (S. 100).

Das Wägen eines Körpers in Wasser wird, wenn der Körper aus einem Stücke besteht, auf die Weise ausgeführt, dass man den Körper an ein Haar bindet, dies an der Waage befestigt und ihn in das Wasser senkt. — Liegen kleinere Stücke eines Körpers vor, so bringt man diese, nachdem man sie gewogen, in ein Eimerchen, das an dem Haare aufgehängt ist und dessen Gewichtsverlust in Wasser bestimmt ist, und wägt sie in diesem im Wasser. — Oder man bringt den gewogenen Körper in das Fläschchen, das zur Bestimmung des specif. Gewichts der Flüssigkeiten dient, füllt es mit Wasser

bis an die Marke und wägt es wieder. Was jetzt der Inhalt des Fläschchens weniger wiegt, als der Körper und das Wasser, was das Fläschchen fasst, zusammen wiegen, ist verdrängtes Wasser, ist das Gewicht eines dem Volumen des Körpers gleich grosses Volumen Wasser. Man dividirt dann das Gewicht des Körpers mit dem fraglichen Mindergewicht, dem Gewichte des verdrängten Wassers, z. B.

Fläschchen fasst Wasser	22,21	26,71 Grm.
Ein Mineral in kleinen Stücken wiegt	4,5	
Fläschchen mit dem Mineral und Wasser fasst		25,51 „
Also verdrängtes Wasser		1,20 Grm.

Daher $\frac{4,5}{1,2} = 3,7$ specif. Gewicht des Minerals.

Schwimmt ein Körper auf Wasser, so verbindet man ihn mit einem Stücke Metall, dessen Gewichtsverlust in Wasser bekannt ist und wägt ihn mit diesem im Wasser.

Ist ein Körper in Wasser löslich, so wägt man ihn auf eine der beschriebenen Weisen in einer Flüssigkeit, worin er nicht löslich ist, z. B. in Alkohol oder Terpentinöl; das gefundene specif. Gewicht muss dann aber mit dem specif. Gewichte der Flüssigkeit multiplicirt werden. Z. B. ein Alaunkrystall, der 12,42 Grm. wog, verlor beim Wägen in Terpentinöl 6,2 Grm.; das specif. Gewicht des Terpentinöls war 0,872; das specif. Gewicht des Alauns ist daher: $\frac{12,42}{6,2} \cdot 0,872 = 2,01 . 0,872 = 1,744$.

Bisweilen kann der Umstand, dass ein starrer Körper, welcher in einer Flüssigkeit schwimmt, in der Flüssigkeit schweben bleibt — weder untersinkt, noch auf der Flüssigkeit schwimmt — gleiches specif. Gewicht hat mit der Flüssigkeit, zur Ermittelung des specif. Gewichts benutzt werden. Dies Verfahren ist z. B. das einzig anwendbare, wenn so kleine Mengen eines Körper vorhanden sind, dass die Bestimmung des specif. Gewichts auf vorhin angegebene Weise nicht möglich ist, aber es ist auch für andere Fälle oft sehr brauchbar. Man bringt den Körper in eine passende Flüssigkeit, auf welcher er schwimmt oder in welcher er untersinkt und giebt von einer anderen resp. specifisch leichteren oder specifisch schwereren Flüssigkeit, unter Umrühren, so viel zu, bis der Körper in der Flüssigkeit schweben bleibt. Man hat dann nur das specif. Gewicht der Flüssigkeit zu ermitteln, es ist auch das specif. Gewicht des starren Körpers. Giebt man eine Kartoffel in Kochsalzlösung, so schwimmt sie darauf; setzt man dann nach und nach, unter Umrühren Wasser hinzu, so gelangt man dahin, dass die Kartoffel in der Flüssigkeit schwebt, das specif. Gewicht ist dann das der Kartoffel. Eine sehr concentrirte Lösung von Quecksilberoxyd in Salpetersäure kann vom specif. Gewichte 3,3 bis 3,4 erhalten werden und zur Ermittelung des specif. Gewichts sehr kleiner Stücken von Mineralien dienen, indem man diese hineinbringt und die Lösung mittelst Salpetersäure verdünnt, bis das Mineral darin schwebt (Schaffgotsch).

Für die specif. Gewichte der Gase und Dämpfe wird nicht das specif. Gewicht des Wassers als Einheit genommen, sondern wird gewöhnlich das specif. Gewicht der Luft (der atmosphärischen Luft) = 1,000... gesetzt. Das specif. Gewicht des Sauerstoffgases ist 1,1056, heisst daher, in ein Gefäss, welches 10000 Gewichtstheile Luft fasst, gehen 11056 Ge-

wichtstheile Sauerstoffgas; das Gas ist also dichter als die Luft. Das specif. Gewicht des Wasserstoffgases ist 0,0691 heisst, in ein Gefäss, das 10000 Gewichtstheile Luft aufzunehmen vermag, gehen nur 691 Gewichtstheile Wasserstoffgas; das Gas ist also weit weniger dicht als die Luft. Das specif. Gewicht des Wasserdampfs ist 0,622; der Wasserdampf, das Wassergas, ist also leichter als die Luft. Da die Volumina der Gase ganz abhängig sind von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden, also von dem Barometerstande, und sehr beeinflusst werden von der Temperatur, so muss man natürlich die specif. Gewichte der Gase für ein und denselben Druck und ein und dieselbe Temperatur bestimmen. Man kann z. B. die specif. Gewichte der Gase bei dem Normal-Barometerstande und der Normal-Temratur bestimmt denken und ebenso die specifischen Gewichte der Dämpfe (Seite 101 und 104).

Auf welche Weise die Bestimmung des specif. Gewichts der Gase und Dämpfe geschieht, kann hier nur angedeutet werden, das Verfahren ist im ersten Bande ausführlich beschrieben. Zur Ermittelung des specif. Gewichts eines Gases wird ein Glasballon mit reiner trockener Luft gefüllt und das Gewicht der Luft bestimmt; dann wird der Ballon mit dem betreffenden Gase gefüllt und wiederum gewogen. Man erfährt so die Gewichte gleicher Volumina Luft und Gas, hat also die nöthigen Daten zur Berechnung des specifischen Gewichts. Natürlich müssen bei den Wägungen Barometerstand und die Temperatur auf das Sorgfältigste beachtet werden.

Zur Bestimmung des specif. Gewichts eines Dampfes wird ein Glasballon tarirt, dann wird der betreffende Körper eingebracht und der Ballon so stark und bei einer genau beobachteten Temperatur erhitzt, dass der Körper sich in Dampf verwandelt, die Luft möglichst austreibt und schliesslich ganz verdampft. Man schmilzt hierauf den Ballon zu, und ermittelt das Gewicht des in dem Ballon enthaltenen Dampfes, unter Berücksichtigung, dass man den Ballon nicht leer, sondern mit Luft gefüllt tarirt hat, dass man also dem Uebergewichte über die Tara das Gewicht der Luft zu addiren hat. Das Gewicht der Luft, welche der Ballon fasst, erfährt man, indem man den Ballon mit Quecksilber ausmisst, so das Volumen der Luft erfährt und daraus das Gewicht berechnet (Seite 104).

Zum praktischen Gebrauche mag die Formel zur Berechnung des specif. Gewichts aus den erhaltenen Daten hier eine Stelle finden:

$$S = \frac{P + V \,.\, n_t}{(V - v) \,.\, n_T},$$

wo S das specif. Gewicht des Dampfes; P das Uebergewicht des Ballons über die Tara, V die Capacität des Ballons, v das Volumen der im Ballon zurückgebliebenen Luft, n_t das Gewicht von 1 CC. Luft bei der Temperatur, bei welcher der Ballon tarirt ward, n_T das Gewicht von 1 CC. Luft bei der Temperatur bei welcher der Ballon zugeschmolzen wurde. Die Gewichte von n bei den verschiedenen Temperaturen zeigt die Tabelle auf folgender Seite.

°C.	n	°C.	n	°C.	n
0	0,001293	110	0,000921	220	0,000715
10	0,001248	120	0,000898	230	0,000701
20	0,001205	130	0,000876	240	0,000688
30	0,001165	140	0,000854	250	0,000674
40	0,001128	150	0,000834	260	0,000662
50	0,001093	160	0,000815	270	0,000650
60	0,001060	170	0,000796	280	0,000638
70	0,001029	180	0,000779	290	0,000626
80	0,001000	190	0,000762	300	0,000616
90	0,000972	200	0,000746	310	0,000605
100	0,000946	210	0,000730	320	0,000595

In Bezug auf die specif. Gewichte der Gase und Dämpfe mag nochmals erinnert werden, dass die specif Gewichte die Gewichte gleicher Volumina sind. Gleichbedeutend mit dem Ausdrucke, das specif. Gewicht des Sauerstoffs ist 1,1056, ist daher der Ausdruck: 1 Vol. Sauerstoffgas wiegt 1,1056 (1 Vol. Luft = 1,0000). Gleichbedeutend mit der Angabe, das specif. Gewicht des Wasserdampfes ist 0,622, ist die Angabe, 1 Vol. Wasserdampf wiegt 0,622.

Die höchst interessante Beziehung, welche zwischen den Aequivalentgewichten oder Atomgewichten der Körper und deren specifischen Gewichten im Gaszustande, den Volumengewichten der Gase und Dämpfe, stattfindet, fällt nicht sofort auf, wenn man bei der Angabe der specif. Gewichte der Gase und Dämpfe das specif. Gewicht der Luft als Einheit annimmt, = 1,000 setzt. Sie springt aber sogleich in die Augen, wenn man das specif. Gewicht des Wasserstoffgases = 1,0..., oder das specif. Gewicht des Sauerstoffgases = 1,00... nimmt, je nachdem man das Aequivalentgewicht oder Atomgewicht des Wasserstoffs durch die Zahl 1 ausdrückt, oder das Aequivalentgewicht oder Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 setzt. — Das specif. Gewicht des Wasserstoffgases ist 0,0691, das des Chlorgases ist 2,45, wenn das specif. Gewicht der Luft = 1,00000. 1 Aeq. Wasserstoff ist 1, 1 Aeq. Chlor ist 35,5. Man erkennt nicht, dass die Zahlen, durch welche die specif. Gewichte der beiden Gase ausgedrückt werden, in dem Verhältnisse zu einander stehen, in welchem die Aequivalentgewichte zu einander stehen. Setzen wir das specif. Gewicht des Wasserstoffgases = 1,0, so ist das specif. Gewicht des Chlorgases 35,5, und es zeigt sich sofort die Uebereinstimmung zwischen den Aequivalentgewichten und den specif. Gewichten, es zeigt sich, dass 1 Aeq. Wasserstoff = 1 Vol. Wasserstoffgas, 1 Aeq. Chlor = 1 Vol Chlorgas. — Aus den Zahlen 0,0691 und 1,1056, den specif. Gewichten des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases, das specif. Gewicht der Luft = 1,0000, ergiebt sich nicht augenfällig eine Beziehung zwischen dem Aequivalentgewichte des Wasserstoffs (1) und dem Aequivalentgewichte des Sauerstoffs (8). Setzt man aber das specif. Gewicht des Wasserstoffs = 1, so ist das specif. Gewicht des Sauerstoffs 16, und es zeigt sich also sofort, dass 1 Aeq. Sauerstoff $^1/_2$ Vol. Sauerstoff ist oder dass das Aequivalentvolumen des Wasserstoffgases 2 ist, wenn man das des Sauerstoffgases zu 1 nimmt (Seite 75).

Es wird daher zweckmässig sein, die specif. Gewichte der Gase und

Dämpfe auf das specif. Gewicht des Wasserstoffgases zu beziehen, dessen specif. Gewicht, wie dessen Aequivalentgewicht und Atomgewicht, = 1,0 zu setzen. Auf welche Weise die specif. Gewichte, bei denen das specif. Gewicht der Luft als Einheit gesetzt ist, in specifische Gewichte verwandelt werden, bei denen das specif. Gewicht des Wasserstoffgases die Einheit ist, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Man dividirt die specif. Gewichte durch 0,0691 (*log.* 0,0691 = 0,8394780 — 2), das ist das specif. Gewicht des Wasserstoffs, das der Luft = 1,0000. Also specif. Gewicht des Sauerstoffgases: $\frac{1,1056}{0,0691}$ = 16; specif. Gewicht des Chlorgases: $\frac{2,45}{0,0691}$ = 35,45.

Am häufigsten hat der praktische Chemiker das specifische Gewicht von Lösungen, also von Flüssigkeiten zu ermitteln (siehe Lösung). Es geschieht dies dann meistens nicht auf oben beschriebene Weise mittelst des Fläschchens, sondern es geschieht mittelst eines Aräometers. Aräometer sind schwimmende Glaskörper, gewöhnlich von der in Fig. 2 abgebildeten Gestalt, welche durch die Tiefe, bis zu welcher sie in eine Flüssigkeit einsinken, das specif. Gewicht der Flüssigkeit erkennen lassen. Wie dies möglich, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Fig. 2.



Jeder schwimmende Körper sinkt in die Flüssigkeit, auf welcher er schwimmt, so tief ein, dass das von ihm verdrängte Volumen der Flüssigkeit soviel wiegt, wie er selbst wiegt. Daher steht das verdrängte Volumen der Flüssigkeit, also das Volumen des eingesunkenen Theils des Körpers, in umgekehrtem Verhältnisse zu dem specif. Gewichte. Ein Aräometer, welches 100 Grm. wiegt, verdrängt, auf Wasser schwimmend, 100 Grm. Wasser, und da 1 Grm. Wasser = 1 CC., so verdrängt es 100 CC. Wasser[1]). Wird dies Aräometer in eine Flüssigkeit gebracht, deren specif. Gewicht 0,8 ist (Wasser = 1,0) so verdrängt es von dieser Flüssigkeit ebenfalls 100 Grm., aber 100 Grm. dieser Flüssigkeit sind nicht 100 CC., sondern sind 125 CC. (0,8 : 1,0 = 100 : 125), das Aräometer sinkt also tiefer ein, nämlich so tief, dass der eingesunkene Theil 125 CC. beträgt, gleich ist dem Volumen von 100 Grm. der Flüssigkeit. Von einer Flüssigkeit, deren specif. Gewicht 1,25 ist, wird das Aräometer nur 80 CC. verdrängen, also weniger tief einsinken, als in Wasser, da 80 CC. der Flüssigkeit 100 Grm. wiegen. Man misst mit einem solchen Aräometer die Volumina gleicher Gewichte der Flüssigkeiten.

Es ist nun klar, dass man am oberen, dünnen, cylindricshen Theile des Aräometers, den man den Hals zu nennen pflegt, an den Stellen, bis zu denen das Instrument in Flüssigkeiten von verschiedenen specif. Gewichten einsinkt, die betreffenden specif. Gewichte notiren, anschreiben kann und dass man beim Gebrauche eines auf diese Weise construirten Aräometers, an der Stelle, bis zu welcher das Aräometer eingesunken ist, das specif. Gewicht der Flüssigkeit findet.

[1]) Der Einfluss der Temperatur mag unberücksichtigt bleiben.

In der That werden nun Aräometer dieser Art von Mechanikern angefertigt; sie zeigen auf der Scala, welche im Halse des Instrumentes steckt, die specif. Gewichte. Wenn ein Aräometer dieser Art gleich anwendbar sein soll für Flüssigkeiten von grösserem oder geringerem specif. Gewichte als dem des Wassers, oder, wie man zu sagen pflegt, für Flüssigkeiten schwerer oder leichter als Wasser, so befindet sich begreiflich das specif. Gewicht des Wassers (1,000), der Wasserpunkt, in der Mitte der Scala. Die Scala ist dann aber unbeholfen lang oder die Grade der Theilung sind sehr klein. Deshalb fertigt man für Flüssigkeiten schwerer als Wasser und für Flüssigkeiten leichter als Wasser besondere Aräometer an, ja man vertheilt die Scala für die ersteren gewöhnlich noch auf mehrere Instrumente. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass bei den Aräometern für Flüssigkeiten schwerer als Wasser, der Wasserpunkt (das specif. Gewicht 1,000) oben an der Scala, bei den Aräometern für Flüssigkeiten leichter als Wasser, unten an der Scala liegt und es leuchtet ein, dass ein Aräometer desto empfindlicher ist, desto kleinere Unterschiede im specif. Gewichte erkennen lässt, je dünner sein Hals ist, denn desto grösser werden die Grade, welche gleichen Unterschieden im specif. Gewichte entsprechen.

Im Gegensatze zu diesen Aräometern, welche man rationelle nennt, weil sie etwas Rationelles, nämlich das specif. Gewicht anzeigen, hat man aber auch empirische Aräometer, Aräometer mit einer in gleich grosse Grade getheilten Scala. Die Theilung dieser Scala wird auf ähnliche Weise wie bei den Thermometern ausgeführt, d. h., man bestimmt auf der Scala zwei Punkte, theilt den Abstand zwischen diesen Punkten in eine gewisse Anzahl von Graden und setzt die Theilung jenseits der Punkte fort.

Ein ausserordentlich verbreitetes Aräometer dieser Art ist das Aräometer von Baumé, von welchem es ebenfalls ein Instrument für Flüssigkeiten schwerer als Wasser und eins für Flüssigkeiten leichter als Wasser giebt.

Die Scala für das erstere wurde von Baumé auf folgende Weise erhalten. Er senkte das Instrument in Wasser und belastete dessen Kugel

Fig 3.

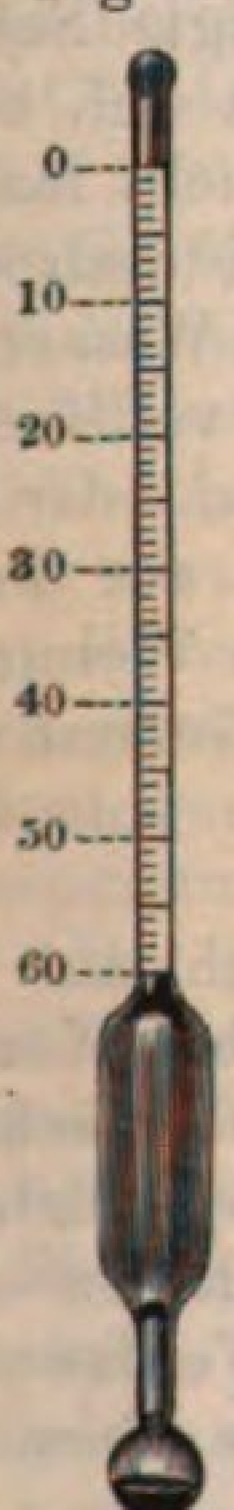
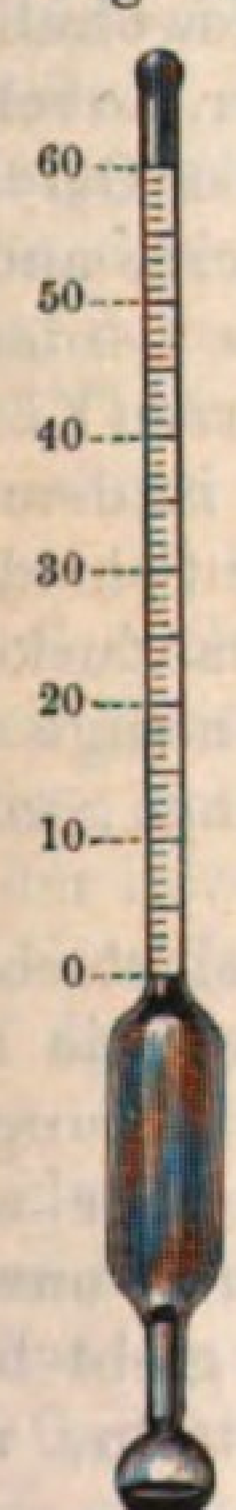


Fig. 4.



durch Quecksilber oder Bleischrot, so, dass es bis zum obersten Theile des Halses einsank. Dieser Punkt wurde mit 0 bezeichnet. Er senkte dann das Instrument in eine 15procentige Kochsalzlösung (15 Kochsalz, 85 Wasser). Dieser Punkt wurde mit 15 bezeichnet. Den Abstand zwischen diesen beiden Punkten theilte er in 15 Theile oder Grade und setzte die Theilung nach unten zu in gleich grossen Graden fort.

Die Scala zu dem Instrumente für Flüssigkeiten leichter als Wasser wurde auf ganz ähnliche Weise erhalten. Baumé senkte das Instrument in eine 10procentige Kochsalzlösung (10 Kochsalz, 90 Wasser), belastete es, dass es bis zum unteren Theile des Halses einsank, und bezeichnete den Punkt mit 0. Er brachte dann das Instrument in Wasser und erhielt so den Punkt 10. Der Abstand zwischen beiden Punkten wurde nämlich in 10 Theile getheilt, und die Graduirung wurde dann nach oben fortge-

gesetzt. Man erkennt, dass bei dem Aräometer von Baumé für Flüssigkeiten leichter als Wasser, der Wasserpunkt mit 10 bezeichnet ist, dass es also bei diesem Instrumente keine Grade von 0 bis 10 giebt. In neuerer Zeit hat man dies wohl abgeändert, indem man auch hier den Wasserpunkt mit 0 bezeichnete.

Mittelst des Baumé'schen Aräometers erfährt man begreiflich nur, ob eine Flüssigkeit ein grösseres oder geringeres specif. Gewicht hat, das specif. Gewicht selbst erfährt man nicht. Man hat nun aber Tabellen berechnet, die angeben, welche specif. Gewichte den verschiedenen Graden entsprechen. Die von verschiedenen Physikern berechneten Tabellen stimmen indess nicht mit einander überein; die unten mitgetheilte Tabelle (siehe Lösung) ist auf die Beziehung zwischen den specif. Gewichten und den Baumé'schen Graden gestützt, welche durch die Formeln $\frac{144}{144 - g}$ und $\frac{144}{134 - g}$ ausgedrückt wird, in denen g die Zahl der Grade bedeutet und von denen die erstere für das Aräometer zu Flüssigkeiten schwerer als Wasser, die zweite für das Aräometer zu Flüssigkeiten leichter als Wasser gilt. Mittelst dieser Formeln kann man also aus den Graden das specif. Gewicht berechnen. 60^0B. (schwerer als Wasser) ist das specif. Gewicht 1,714, denn $\frac{144}{144 - 60} = \frac{144}{84} = 1{,}714$. Dieser Formel entsprechend graduirt man jetzt auch gewöhnlich das Baumé'sche Aräometer.

Lösung, Auflösung. — Manche starre Körper werden verflüssigt, wenn man sie in gewisse Flüssigkeiten bringt, sie werden gelöst oder aufgelöst, wie man sagt. Zucker löst sich in Wasser, Sand, Kreide sind unlöslich in Wasser. Die Flüssigkeit, welche lösend wirkt, heisst das Lösungsmittel. Wasser ist das gewöhnlichste Lösungsmittel. Die lösende Wirkung der Flüssigkeiten beschränkt sich aber keineswegs auf starre Körper, auch Flüssigkeiten können von anderen Flüssigkeiten gelöst werden, und Gase werden gelöst, oder absorbirt, wie man hierfür gewöhnlich sagt. Schüttelt man ein fettes Oel, z. B. Provenceröl, mit Wasser, so scheidet sich beim ruhigen Stehen das Oel wieder vom Wasser ab; das Oel ist nicht löslich in Wasser; nimmt man anstatt des Wassers Aether, eine andere Flüssigkeit, so wird das Oel gelöst. Sauerstoffgas, Kohlensäuregas werden von Wasser absorbirt, lösen sich in Wasser, werden also, wie die starren Körper, verflüssigt.

Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Körper in dem einen oder andern Lösungsmittel kann, wie leicht ersichtlich, zur Scheidung, zur Trennung der Körper von einander benutzt werden. Da Zucker in Weingeist löslich ist, Gummi nicht, so lässt sich aus einem Gemenge von Gummi und Zucker der letztere durch Weingeist lösen, ausziehen, und so von dem Gummi trennen.

Bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche nicht chemisch auf die Körper wirken, wie Wasser, Weingeist, Aether, gehen die löslichen Körper chemisch unverändert in die Lösung. Ist daher das Lösungsmittel flüchtig, verdampfbar, und der gelöste Körper nicht flüchtig oder weniger flüchtig, so kann man denselben durch Verdampfen der Lösung unverändert wieder erhalten. Eine Lösung von Kochsalz in Wasser z. B. giebt beim Verdampfen starres Kochsalz. Bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche chemisch

einwirken, entstehen aus unlöslichen Körpern lösliche Körper, lösliche Verbindungen, welche dann beim Verdampfen der Lösung zurückbleiben. Zink kann sich nicht unverändert in verdünnter Schwefelsäure lösen, es löst sich, indem lösliches schwefelsaures Zinkoxyd entsteht. Solche Lösungen mögen hier unberücksichtigt bleiben.

Die Löslichkeit der Körper ist ausserordentlich verschieden, es giebt alle möglichen Uebergänge von sehr löslichen bis zu äusserst wenig löslichen Körpern, oder, wie man gewöhnlich sagt, von sehr leicht löslichen, bis sehr schwer löslichen. Kochsalz und Zucker sind sehr löslich in Wasser, Gyps ist sehr wenig löslich; Wasserstoffgas wird in sehr geringer Menge von Wasser gelöst, Chlorwasserstoffsäuregas in ausserordentlich grosser Menge. Bei starren Körpern giebt man den Betrag der Löslichkeit entweder auf die Weise an, dass man sagt, wie viel Gewichtstheile des Lösungsmittels erfordert werden, um einen Gewichtstheil des Körpers zu lösen, oder dass man sagt, wie viel Gewichtstheile des Körpers von 100 Gewichtstheilen des Lösungsmittels gelöst werden. Bei Gasen pflegt man die Löslichkeit gewöhnlich nach dem Volumen anzugeben; man sagt 1 Volumen oder 100 Volumina des Lösungsmittels lösen so oder so viele Volumina des Gases auf. Wenn Flüssigkeiten einander in jedem Verhältnisse lösen, so lassen sie sich miteinander mischen; Wasser und Alkohol können in jedem Verhältnisse mit einander gemischt werden, weil Wasser den Alkohol und Alkohol das Wasser in jeder Menge löst.

Die Löslichkeit der starren Körper in den verschiedenen Lösungsmitteln ist bei höherer Temperatur grösser als bei niederer Temperatur, während die Löslichkeit der Gase mit der Erhöhung der Temperatur geringer wird. Die Löslichkeit ist aber auch für jede Temperatur eine ganz constante, unveränderliche; enthält eine Lösung so viel von einem Körper gelöst, als sie bei der betreffenden Temperatur gelöst enthalten kann, so wird die Lösung eine gesättigte genannt. 1 Theil Salpeter bedarf bei 0° C. stets 7,5 Theile Wasser um gelöst zu werden, bei 18° C. nur 3,4 Theile Wasser, bei 45° C. nur 1,3 Theile Wasser; oder, was dasselbe, 100 Theile Wasser lösen bei 0° C. stets 13,3 Theile Salpeter auf, bei 18° C. 29 Theile, bei 45° C. 74,6 Theile. Aus 100 Pfunden Wasser entstehen daher bei 45° C. 174,6 Pfunde Salpeterlösung. Wenn diese Lösung auf 0° C. erkaltet, so scheiden sich von den gelösten 74,6 Pfunden des Salzes 74,6 — 13,3, also 61,3 Pfunde aus, denn es können bei 0° C. nur 13,3 Pfunde Salpeter gelöst bleiben. — 1 Volumen Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur an 400 Vol. Ammoniakgas auf, bei 100° C. gar nichts von dem Gase; erhitzt man daher eine bei gewöhnlicher Temperatur des Gases bereitete Lösung, so entlässt sie nach und nach das Gas. — Zeigt sich hinsichtlich der Erhöhung der Löslichkeit durch Erhöhung der Temperatur bei starren Körpern eine Ausnahme, so ist diese nur scheinbar, nämlich darin begründet, dass bei höherer Temperatur, in der Lösung, eine andere, weniger lösliche Verbindung entsteht.

Das specif. Gewicht, die Dichtigkeit, der Lösungen ist entweder grösser oder kleiner als das specif. Gewicht des Lösungsmittels. Die Lösungen von Salpeter, Zucker, Chlorwasserstoffsäuregas in Wasser, haben ein grösseres specif. Gewicht als Wasser; die Lösungen von Alkohol, von Ammoniakgas in Wasser, haben ein geringeres specif. Gewicht. Lösungen, welche gleiche Gewichte von dem einen oder anderen Körper enthalten, haben sehr verschiedene specif. Gewichte, aber Lösungen ein und desselben Körpers

haben für denselben Gehalt stets dasselbe specif. Gewicht. Eine Lösung, welche 10 Proc. Salpeter enthält (man drückt den Gehalt einer Lösung in Procenten aus), hat ein anderes specif. Gewicht, als eine Lösung, welche 10 Proc. Zucker enthält, aber eine 10procentige Zuckerlösung hat stets dasselbe specif. Gewicht, nämlich das specif. Gewicht: 1,0401 bei der Temperatur von 17,5° C. = 14° R. Dies ist für die praktische Chemie von der grössten Wichtigkeit, weil man deshalb im Stande ist, aus dem specif. Gewichte einer Lösung den Gehalt zu erkennen. Für alle Körper, deren Lösungen in der praktischen Chemie oder in den Gewerben Anwendung erleiden, sind nun Tabellen entworfen, aus denen man den Gehalt für die verschiedenen specif. Gewichte ersieht. Ermittelt man daher das specif. Gewicht einer Lösung, so ergiebt ein Blick auf die betreffende Tabelle, den Gehalt der Lösung, d. h., die Menge des gelösten Körpers in Procenten. Ist z. B. das specif. Gewicht einer Salpetersäure zu 1,394 gefunden worden so lehrt die bei der Salpetersäure mitgetheilte Gehaltstabelle, dass diese Säure 55 Proc. Salpetersäure enthält, also ein Gemisch ist aus 45 Wasser und 55 Salpetersäure.

Zur Bestimmung des specif. Gewichts der Lösungen, für den angegebenen Zweck, dienen nun eben sehr gewöhnlich die Aräometer, wie es Seite 110 angedeutet wurde. Benutzt man das rationelle Aräometer, dessen Scala die specif. Gewichte angiebt, so bedarf man nur noch der betreffenden Gehaltstabelle, um den Gehalt der Lösungen zu erfahren; benutzt man aber das Baumé'sche Aräometer, so muss man natürlich noch die Tabelle haben, welche die, den Graden dieses Aräometers entsprechenden specif. Gewichte angiebt (sie folgt unten), oder man muss die specif. Gewichte aus den Graden berechnen, nach den Seite 112 mitgetheilten Formeln.

Wenn der Gehalt von Lösungen ein und desselben Körpers häufig zu ermitteln ist, wie z. B. der Alkoholgehalt des Spiritus, so kann hierzu sehr bequem eine besondere Art von Aräometern dienen, so kann dazu nämlich ein Procentaräometer angewandt werden. Ein solches Aräometer zeigt auf seiner Scala, anstatt der specif. Gewichte, die den specif. Gewichten entsprechenden Procentgehalte der betreffenden Lösungen. Nach den Lösungen, für welche diese Aräometer bestimmt sind, erhalten sie bezeichnende Namen, wie Alkoholometer, Saccharometer. Ein Alkoholometer giebt an der Stelle der Scala, bis zu welcher es eingesunken ist, den Alkoholgehalt eines Gemisches aus Wasser und Alkohol an (eines Spiritus oder Branntweins); ein Saccharometer giebt auf gleiche Weise den Zuckergehalt einer Zuckerlösung an. Die Gehaltstabelle wird also durch solche Procentaräometer überflüssig; der Mechaniker hat auf der Scala dieser Aräometer anstatt der specif. Gewichte die Gehalte angeschrieben.

Da Saccharometer und Alkoholometer ausserordentlich häufig gebraucht werden, das erstere in den Zuckerfabriken, Bierbrauereien und Branntweinbrennereien, das Alkoholometer ebenfalls in den Branntweinbrennereien, aber auch von Jedem, der mit Branntwein oder Spiritus handelt, oder diese verarbeitet, so haben die Mechaniker in Anfertigung dieser Aräometer grosse Fertigkeit und liefern sie sehr genau und verhältnissmässig billig. Man kann sich deshalb sehr zweckmässig des Alkoholometers und Saccharometers zur Bestimmung der specif. Gewichte aller Flüssigkeiten bedienen, so weit es möglich. Dazu sind die nachstehenden Tabellen mitgetheilt, welche zugleich auch die den Graden des Aräometers von Baumé entsprechenden specif. Gewichte angeben.

Grade.	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind.	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Saccharometers sind.	Grade.	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind.	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Saccharometers sind.
1	1,0070	1,0039	51	1,5490	1,2383
2	1,0141	1,0078	52	1,5660	1,2439
3	1,0213	1,0117	53	1,5830	1,2495
4	1,0286	1,0157	54	1,6010	1,2552
5	1,0360	1,0197	55	1,6180	1,2609
6	1,0435	1,0237	56	1,6370	1,2666
7	1,0511	1,0278	57	1,6560	1,2724
8	1,0588	1,0319	58	1,6760	1,2782
9	1,0667	1,0360	59	1,6950	1,2840
10	1,0746	1,0401	60	1,7140	1,2899
11	1,0827	1,0443	61	1,7360	1,2958
12	1,0909	1,0485	62	1,7580	1,3018
13	1,0992	1,0528	63	1,7790	1,3078
14	1,1077	1,0570	64	1,8010	1,3138
15	1,1163	1,0613	65	1,8230	1,3199
16	1,1250	1,0657	66	1,8470	1,3260
17	1,1339	1,0700	67	1,8720	1,3322
18	1,1429	1,0744	68	1,8970	1,3384
19	1,1520	1,0787	69	1,9210	1,3446
20	1,1613	1,0833	70	1,9460	1,3509
21	1,1707	1,0878	71		1,3572
22	1,1803	1,0923	72		1,3636
23	1,1901	1,0969	73		1,3700
24	1,2000	1,1015	74		1,3764
25	1,2101	1,1061	75		1,3829
26	1,2203	1,1107	76		1,3894
27	1,2308	1,1154	77		1,3959
28	1,2414	1,1201	78		1,4025
29	1,2522	1,1249	79		1,4092
30	1,2632	1,1297	80		1,4159
31	1,2743	1,1345	81		1,4226
32	1,2857	1,1393	82		1,4293
33	1,2973	1,1442	83		1,4361
34	1,3091	1,1491	84		1,4436
35	1,3211	1,1541	85		1,4499
36	1,3333	1,1591	86		1,4568
37	1,3458	1,1641	87		1,4638
38	1,3585	1,1692	88		1,4708
39	1,3714	1,1743	89		1,4778
40	1,3846	1,1794	90		1,4849
41	1,3981	1,1846	91		1,4920
42	1,4118	1,1898	92		1,4992
43	1,4267	1,1950	93		1,5064
44	1,4400	1,2003	94		1,5136
45	1,4545	1,2056	95		1,5209
46	1,4694	1,2110	96		1,5281
47	1,4845	1,2164	97		1,5355
48	1,5000	1,2218	98		1,5429
49	1,5158	1,2273	99		1,5504
50	1,5319	1,2328	100		1,5578

Grade.	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind.	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Alkoholometers sind.	Grade.	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind.	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Alkoholometers sind.
1		0,9985	51	0,778	0,9323
2		0,9970	52	0,774	0,9303
3		0,9956	53	0,770	0,9283
4		0,9942	54	0,766	0,9263
5		0,9928	55	0,762	0,9242
6		0,9915	56	0,758	0,9221
7		0,9902	57	0,754	0,9200
8		0,9890	58	0,750	0,9178
9		0,9878	59	0,746	0,9156
10	1,000	0,9866	60	0,742	0,9134
11	0,993	0,9854	61		0,9112
12	0,986	0,9843	62		0,9090
13	0,980	0,9832	63		0,9067
14	0,973	0,9821	64		0,9044
15	0,966	0,9811	65		0,9021
16	0,960	0,9800	66		0,8997
17	0,953	0,9790	67		0,8973
18	0,947	0,9780	68		0,8949
19	0,941	0,9770	69		0,8925
20	0,935	0,9760	70		0,8900
21	0,929	0,9750	71		0,8875
22	0,923	0,9740	72		0,8850
23	0,917	0,9729	73		0,8825
24	0,911	0,9719	74		0,8799
25	0,906	0,9709	75		0,8773
26	0,900	0,9698	76		0,8747
27	0,894	0,9688	77		0,8720
28	0,889	0,9677	78		0,8693
29	0,883	0,9666	79		0,8665
30	0,878	0,9655	80		0,8639
31	0,873	0,9643	81		0,8611
32	0,867	0,9631	82		0,8583
33	0,862	0,9618	83		0,8555
34	0,857	0,9605	84		0,8526
35	0,852	0,9592	85		0,8496
36	0,847	0,9579	86		0,8466
37	0,842	0,9565	87		0,8436
38	0,837	0,9550	88		0,8405
39	0,832	0,9535	89		0,8373
40	0,828	0,9519	90		0,8339
41	0,823	0,9503	91		0,8306
42	0,818	0,9487	92		0,8272
43	0,813	0,9470	93		0,8237
44	0,809	0,9452	94		0,8201
45	0,804	0,9435	95		0,8164
46	0,800	0,9417	96		0,8125
47	0,796	0,9399	97		0,8084
48	0,791	0,9381	98		0,8041
49	0,787	0,9362	99		0,7995
50	0,783	0,9343	100		0,7946

Der Gebrauch der Tabellen brauchte wohl kaum erläutert zu werden. Das Saccharometer zeigt in einer Salpetersäure 75 Grad, so ist das specif. Gewicht der Säure 1,383 (1,3829). — Das Alkohoholometer zeigt in einer Ammoniakflüssigkeit (Lösung von Ammoniakgas in Wasser) 34 Grad, so ist das specif. Gewicht derselben 0,9605. — Eine Schwefelsäure von 66° Baumé (66 B.) hat das specif. Gewicht 1,847.

Krystallisation. Krystallisirte Körper, Amorphe Körper. — Manche starre Körper können in Gestalten auftreten, welche ebene, nach gewissen Symmetriegesetzen geordnete Flächen zeigen. Man nennt dann die Körper krystallisirt, oder Krystalle. Krystalle können entstehen, Krystallisation kann stattfinden, wenn ein Körper nach dem Schmelzen erstarrt, oder wenn ein Körper aus einer Flüssigkeit sich ausscheidet, oder wenn der Dampf eines Körpers sich verdichtet. Je nach den Umständen wird der eine oder andere Weg eingeschlagen, um Krystalle eines Körpers zu erhalten.

Schmilzt man Schwefel in einem Tiegel und giesst man, bevor der ganze Inhalt des Tiegels erstarrt ist, den noch flüssigen Antheil ab, so findet man die Wand des Tiegels mit Krystallen von Schwefel bedeckt. Auf diese Weise lassen sich auch manche Metalle krystallisirt erhalten. Erstarrt die ganze geschmolzene Masse, so können keine isolirten Krystalle erhalten werden, die Krystalle wachsen durcheinander, es entsteht eine krystallinische Masse. Man erkennt die krystallinische Beschaffenheit einer Masse daran, dass sie beim Zerbrechen Andeutungen der Krystallisation zeigt, dass sich z. B. auf dem Bruche Flächen erkennen lassen, dass das Gefüge blätterig, strahlig oder körnig ist. Zeigt ein Körper keine solche Andeutungen von Krystallbildung, erscheint er auf dem Bruche glasig, so nennt man den Körper amorph.

Löst man in heissem Wasser so viel Salpeter auf, als sich lösen kann, und lässt man die Lösung langsam erkalten, so scheidet sich der Theil des Salpeters, welcher bei der niederen Temperatur nicht gelöst bleibt, in Krystallen aus. Auf diese Weise werden Krystalle der Körper, die in heissen Lösungsmitteln löslicher sind, als in kalten, sehr gewöhnlich dargestellt, namentlich werden viele Salze auf diese Weise krystallisirt erhalten. Die Krystalle werden um so grösser, je langsamer und ruhiger die Lösung erkaltet und je grösser die Menge der Lösung ist. Rührt man eine Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle auszuscheiden anfangen, so stört man natürlich den Krystallisationsprocess, man erhält keine grossen Krystalle, sondern ein Krystallmehl, ein krystallinisches Pulver.

Wenn ein krystallisirbarer Körper in dem heissen Lösungsmittel nicht löslicher ist, als in dem kalten, so entstehen begreiflich beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung desselben, keine Krystalle. Man erhält dann Krystalle, wenn man das Lösungsmittel langsam verdunsten lässt, die Lösung in offenen flachen Gefässen stehen lässt. Die Krystalle bilden sich in dem Maasse, als das Lösungsmittel entweicht.

Wird Jod in einem passenden Glasgefässe erwärmt, so verwandelt es sich in Dampf von prächtig violetter Farbe; erkaltet der Dampf, so verdichtet er sich zu Jodkrystallen. Auf gleiche Weise werden durch Erhitzen von Benzoësäure Krystalle der Säure erhalten (siehe Sublimation).

An jedem Krystalle kann man mehrere Richtungen unterscheiden, nach denen er symmetrisch ausgebildet ist. Man nennt diese Ausbildungsrich-

tungen Axen, denkt sich Linien durch den Mittelpunkt der Krystalle so gelegt, dass die vorhandenen Flächen der Krystalle um diese Linien symmetrisch liegen. Ob nun ein Krystall nach verschiedenen Richtungen hin gleichartig ausgebildet ist, oder nicht, nach wie viel verschiedenen Richtungen er gleichartig ausgebildet ist, welche Winkel die vorzugsweise auftretenden Ausbildungsrichtungen unter sich machen — nach der Zahl der Axen, der Länge der Axen und der Neigung der Axen — danach lassen sich die Tausende von Krystallformen in einige wenige Krystallsysteme bringen. Man unterscheidet meistens sechs Systeme.

1. Reguläres System (tessulares, isometrisches, monometrisches). Drei Axen, rechtwinklig zu einander, alle gleichlang, gleichartig.
2. Quadratisches System (tetragonales, pyramidales, monodimetrisches, 2- und 1axiges, viereingliedriges). Drei Axen, rechtwinklig zu einander, zwei gleichlang, gleichartig, die dritte verschieden, ungleichartig.
3. Hexagonales System (rhomboëdrisches, monotrimetrisches, 3- und 1 axiges, 6 gliedriges). Vier Axen; drei in einer Ebene, mit einander Winkel von 60° bildend; die vierte (Hauptaxe) rechtwinklig zu diesen.
4. Rhombisches System (orthotypes, 1- und 1axiges, 2- und 2 gliedriges). Drei Axen; rechtwinklig zu einander, alle drei ungleich lang, ungleichartig.
5. Monoklinometrisches System (monoklinisches, klinorhombisches, 2- und 1gliedriges). Drei ungleich lange, ungleichartige Axen, zwei rechtwinklig zu einander, eine mit der einen schiefwinklig.
6. Triklinometrisches System (triklinisches, 1- und 1gliedriges). Drei ungleich lange, ungleichartige Axen, sämmtlich schiefwinklig zu einander.

Die Krystallform eines Körpers ist etwas sehr charakteristisches. Manche Körper können in wesentlich verschiedenen, d. h. zu verschiedenen Systemen gehörenden Formen auftreten, sie sind dimorph. Körper, welche, bei gleicher chemischer Constitution, in gleichen Formen auftreten, werden isomorph genannt.

Fällung. — Wird ein Körper aus einer Lösung durch einen anderen Körper in unlöslichem Zustande oder in unlöslicher Verbindung ausgeschieden, so sagt man, er werde gefällt, oder niedergeschlagen. Der ausgeschiedene Körper heisst Niederschlag. Ist der Körper amorph, so erscheint der Niederschlag flockig, gelatinös; ist der Körper krystallisirbar, also nicht ganz unlöslich, so tritt der Niederschlag als mehr oder weniger feinkörniges, krystallinisches Pulver auf. Beispiele von Fällungen sind in der Einleitung genug vorgekommen.

Destillation, Sublimation. — Wenn man flüchtige Flüssigkeiten durch Sieden in Dampf verwandelt und den Dampf in einen kalten Raum treten lässt, so verdichtet sich derselbe wieder zu Flüssigkeit. Dieser Pro-

cess wird Destillation genannt; er bezweckt die Trennung flüchtiger Flüssigkeiten von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen Körpern. Die Apparate, in denen er ausgeführt wird, heissen Destillirapparate (Retorten, Kolben, Destillirblasen); die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit ist das Destillat. Am besten erfolgt die Verdichtung der Dämpfe, wenn man diese durch eine Röhre gehen lässt, welche von kaltem Wasser gekühlt wird. Organische Substanzen geben, wenn man sie trocken in Destillirapparaten erhitzt, in Folge der Zersetzung, welche sie erleiden, gasförmige und verdichtbare Zersetzungsproducte, man nennt diesen Process die trockene Destillation. — Verwandelt man starre flüchtige Körper durch Erhitzen in Dampf und verdichtet man den Dampf, so wird dies Sublimation genannt und der verdichtete Körper heisst das Sublimat. Die Sublimation ist für starre Körper, was die Destillation für Flüssigkeiten ist.

cess wird Destillation genannt, er bezweckt die Trennung flüchtiger Flüssigkeiten von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen Körpern. Die Apparate, in denen er ausgeführt wird, heissen Destillirapparate (Retorten, Kolben, Destillirblasen); die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit ist das Destillat. Am besten erfolgt die Verdichtung der Dämpfe, wenn man diese durch eine Röhre gehen lässt, welche von kaltem Wasser gekühlt wird. Organische Substanzen geben, wenn man sie trocken in Destillirapparaten erhitzt, in Folge der Zersetzung, welche sie erleiden, gasförmige und verdichtbare Zersetzungsprodukte, man nennt diesen Process die trockene Destillation. — Verwandelt man starre flüchtige Körper durch Erhitzen in Dampf und verdichtet man den Dampf, so wird dies Sublimation genannt und der verdichtete Körper heisst das Sublimat. Die Sublimation ist für starre Körper, was die Destillation für Flüssigkeiten ist.

SPECIELLE CHEMIE

DER

EINFACHEN RADICALE.

ANORGANISCHE CHEMIE.

Specielle Chemie

der

nichtmetallischen Elemente.

Sauerstoff.

Aeltere Literatur: Priestley, Experiments and Observations on different kinds of air, London 1775 bis 1777, Bd. II, S. 29; Bd. III, S. 1. — Exp. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy. London 1779, Bd. II, S. 192. — Scheele, Abhandlungen von der Luft und dem Feuer, Upsala u. Leipzig 1777. — Neue Bemerkungen, Crell's chem. Annalen 1785, Bd. II, S. 229 u. 291. — Lavoisier's Abhandl. in Crell's chem. Journ. Bd. IV, S. 140; Bd. V, S. 125 u. Crell's chem. Ann. von 1786 bis 1790. — Die neuere Literatur ist im Texte angegeben.

Oxygenium. — Zeichen O. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 8 (H = 1) oder 100 (als Einheit); Zeichen auch: $\Theta = 16$ (H = 1). — Specif. Gewicht: 16 (Wasserstoff = 1); 1,1056 (Atmosphärische Luft = 1,0000), 1,000 als Einheit.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, von allen anderen Gasen, mit einer Ausnahme, schon dadurch leicht zu unterscheiden, dass ein glimmender Holzspahn in demselben in Flamme ausbricht und dass brennende Körper darin weit lebhafter brennen, als in atmosphärischer Luft.

Der englische Chemiker Priestley erkannte im Jahre 1771 das Sauerstoffgas als ein eigenthümliches Gas, und etwa ein Jahr später auch der schwedische Chemiker und Apotheker Scheele, ohne von Priestley's Untersuchungen Kenntniss zu haben. Priestley nannte das Gas dephlogistisirte Luft, nach einer damals geltenden Ansicht von dem Verbrennungsprocesse; Scheele nannte es Feuerluft. Condorcet führte den Namen Lebensluft dafür ein, und der ausgezeichnete französische Chemiker Lavoisier endlich gab ihm ums Jahr 1781 den Namen *Oxygène*, gebildet aus οξύς, sauer, und γεννάω, ich erzeuge, wegen seiner Eigenschaft, sich mit vielen anderen Elementen zu Säuren zu vereinigen. Dieser Name ist im Deutschen durch Sauerstoff wiedergegeben worden.

Der Sauerstoff gehört zu den in der Natur am häufigsten und am meisten verbreitet vorkommenden Elementen. Er findet sich in der Atmosphäre, der Luft, welche die starre und flüssige Masse unseres Planeten umgiebt, ist darin gemengt, nicht chemisch verbunden, mit dem gasförmigen Elemente Stickstoff und mit einigen anderen Gasen. Abgesehen von den letzteren, welche in verhältnissmässig nur geringer Menge vorkommen, besteht die atmosphärische Luft nahezu aus $^1/_5$ Sauerstoffgas und $^4/_5$ Stickstoffgas, dem Volumen (Maasse) nach, so dass also 5 Kubikfuss Luft annähernd 1 Kubik-

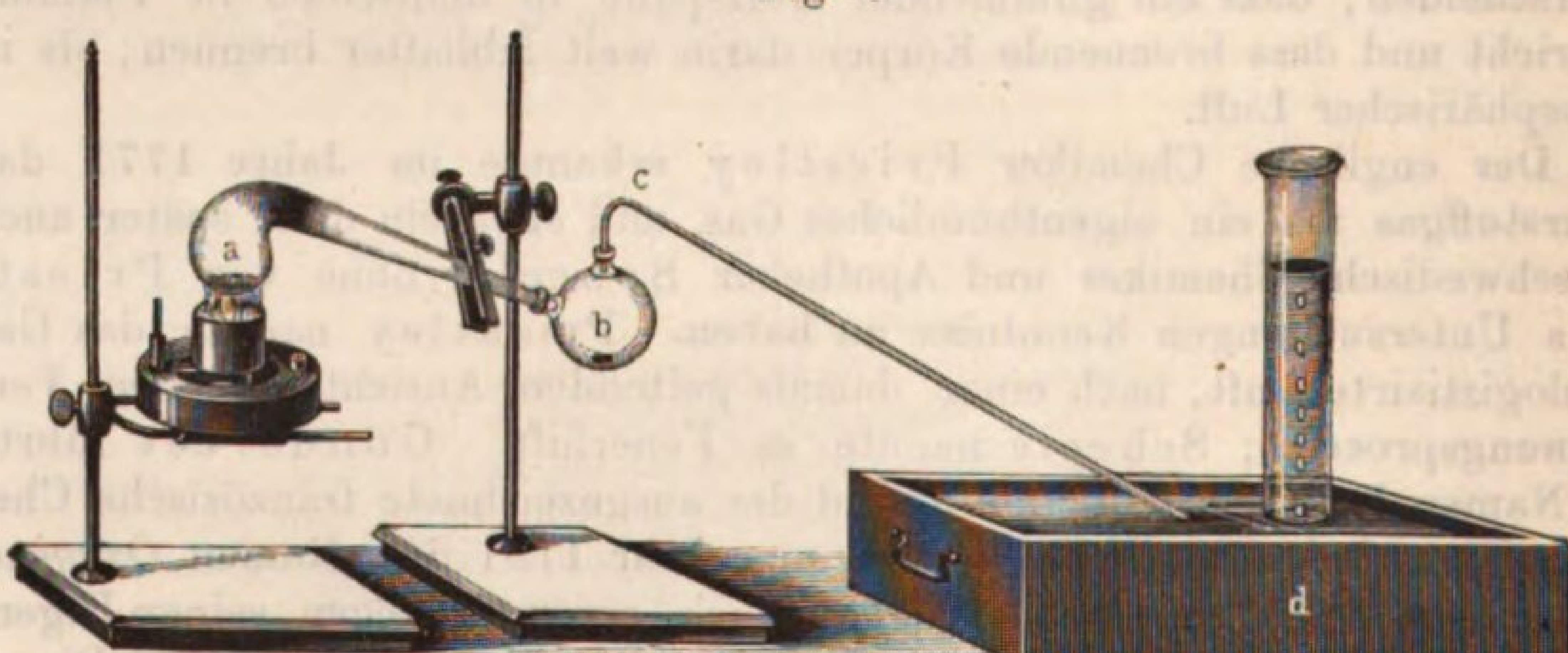
fuss Sauerstoffgas enthalten. — Der Sauerstoff macht ferner einen Bestandtheil des Wassers aus, das eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff ist, worin der Sauerstoff $^{8}/_{9}$ des Gewichts beträgt, der Wasserstoff $^{1}/_{9}$. — Fast alle Gebirgsarten und Erden, aus denen die Erdrinde besteht, sind Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, und mit sehr wenigen Ausnahmen enthalten Sauerstoff alle die so zahlreichen und verschiedenartigen Stoffe, welche in dem Organismus der lebenden Wesen, der Pflanzen und Thiere gebildet werden.

Es hat keine Schwierigkeit, aus der atmosphärischen Luft die Gase zu entfernen, welche neben Sauerstoff und Stickstoff darin vorkommen, wir sind auch im Stande den Sauerstoff selbst aus der Luft fortzuschaffen, so dass der Stickstoff zurückbleibt, aber es fehlt an einem Mittel, den Stickstoff aus der Luft wegzunehmen, so dass reines Sauerstoffgas zurückbliebe [1]). Deshalb lässt sich die atmosphärische Luft, welche mehr als eine Trillion Kilogrammen Sauerstoff enthält, nicht direct zur Gewinnung von reinem Sauerstoff benutzen. Es giebt aber Verbindungen des Sauerstoffs, aus denen der Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden kann, und diese sind es, aus denen wir den Sauerstoff abscheiden, wenn wir dessen bedürfen.

Priestley erhielt zuerst das Sauerstoffgas beim Erhitzen des rothen Körpers, den wir jetzt als eine Verbindung von Sauerstoff und Quecksilber kennen und Quecksilberoxyd nennen, der aber zu jener Zeit rother Präcipitat genannt wurde. Die Verbindung zerfällt bei anfangender Glühhitze gerade auf in ihre Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff.

Schon in der Einleitung ist diese Zersetzung besprochen und auch gezeigt worden, indess nur so, dass das freiwerdende Quecksilber zur Anschauung kam. Um das zugleich auftretende Sauerstoffgas zu sammeln, wird die Zersetzung des Oxyds in dem Fig. 5 abgebildeten Apparate bewerkstelligt.

Fig. 5.



Der Apparat besteht aus der Retorte a, worin das Oxyd enthalten, der zweifach tubulirten Kugelvorlage b, dem Gasleitungsrohre

[1]) Man kann ein Gas aus einem Gasgemenge durch Körper entfernen, welche mit dem Gase eine nicht gasförmige, also eine flüssige oder starre Verbindung eingehen. Körper, welche mit dem Sauerstoff der Luft solche Verbindungen bilden, giebt es genug, aber noch ist kein Körper bekannt, welcher in gleicher Weise auf den Stickstoff der Luft wirkt, sich mit diesem unmittelbar zu einer starren oder flüssigen Verbindung vereinigt.

c und der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne *d*, auf deren Brücke sich ein mit Wasser gefüllter Glascylinder befindet. Er wird auf folgende Weise zusammengestellt.

Nachdem einige Grammen (nicht mehr) des rothen Oxyds in die Retorte geschüttet sind [1]), befestigt man mittelst durchbohrter Körke den Hals der Retorte in dem einen Tubulus der Vorlage, das Gasleitungsrohr in dem andern [2]), dann klemmt man die Retorte in den Halter, wie es aus der Abbildung ersichtlich, nämlich so, dass die Retorte durch eine Berzelius'sche Spirituslampe oder eine Bunsen'sche Gaslampe erhitzt werden kann [3]), das Gasleitungsrohr unter die Brücke der pneumatischen Wanne reicht.

[1]) Um pulvrige Körper in eine Retorte zu bringen, ohne den Hals der Retorte zu beschmutzen, schiebt man eine möglichst weite und hinreichend lange Glasröhre durch den Hals der Retorte bis in den Bauch und schüttet durch die Röhre das Pulver ein. Flüssigkeiten werden auf dieselbe Weise eingegossen; man steckt dann einen Trichter auf die Röhre. Retorten, welche auf der oberen Wölbung einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Tubulus haben (wie die Kugelvorlage), durch welche man die Substanzen und Flüssigkeiten eingiebt, heissen tubulirte Retorten, sind indess bei hohen Temperaturen nicht brauchbar, weil sie bei dieser am Tubulus leicht springen.

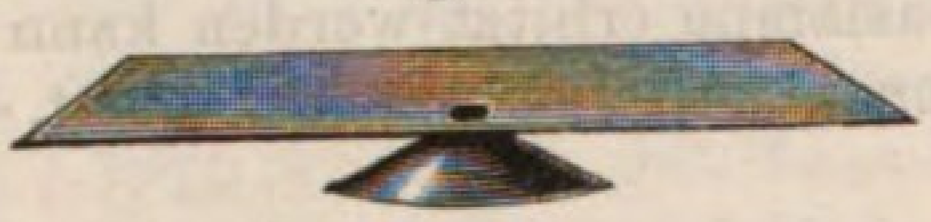
[2]) Durchbohrte Körke gehören zu den bei chemischen Operationen sehr häufig gebrauchten Dingen. Zum Durchbohren dienen die Mohr'schen Korkbohrer, hohle Cylinder von Messingblech oder Weissblech, welche an dem unteren Ende geschärft sind, also hier eine kreisförmige Schneide haben. Man setzt die Schneide auf die zu durchbohrende Stelle des Korks und dreht den Bohrer vorsichtig durch den Kork hindurch, der dabei zweckmässig auf einer Pappscheibe aufsteht, damit die Schneide in diese eindringe, wenn sie aus dem Korke hervortritt. Ist die Schneide gehörig scharf — man schärft sie aussen mit einer gewöhnlichen Feile, innen mit einer Rundfeile, einem sogenannten Rattenschwanze — so erhält man in gutem Korke eine völlig glatte Durchbohrung; wenn nöthig, hilft man mit der Rundfeile nach. Das Ausgebohrte, was in dem Rohre stecken bleibt, giebt einen kleinen Kork. Zwölf Bohrer von abnehmender Weite, in einander steckend, bilden einen Satz. In den innersten, engsten Bohrer des Satzes ist ein starker Eisendraht gesteckt; er dient zum Ausstossen der Körke aus den Bohrern und kann als Handhabe beim Bohren benutzt werden, indem man ihn quer durch Oeffnungen steckt, welche dazu an den Bohrern oben vorhanden sind. Da grössere Körke selten so frei von Poren sind, dass sie luftdicht schliessen, so überzieht man dieselben, nachdem sie in den Apparaten befestigt worden, ausserhalb mit geschmolzenem Siegellack, Guttapercha oder einem Harzkitt. Sehr gut eignet sich eine ganz dicke Lösung von Colophonium in Weingeist, die man mit einem Pinsel aufstreicht. In neuerer Zeit werden die Körke vielfach durch Stöpsel (Pfropfen) aus vulcanisirtem Kautschuk ersetzt.

[3]) Berzelius'sche Lampen, mit ringförmigem, den Brenner umgebenden Spiritusbehälter, sind jetzt so allgemein in Gebrauch, dass es einer Beschreibung derselben nicht bedarf. Für den Chemiker noch geeigneter ist die in Fig. 6 abgebildete Construction. Der Spiritusbehälter befindet sich hier seitlich, kann also während des Brennens der Lampe nicht heiss werden und man kann Spiritus nachgiessen. Die Lampe muss vorsichtig getragen und gestellt werden, damit der Spiritus nicht über den Brenner überfliesse. Es steht nichts entgegen, dem Behälter die Einrichtung zu geben, wie an den sogenannten Flaschenlampen, z. B. den gewöhnlichen Stelllampen, um das Niveau des Spiritus im Brenner gleichbleibend hoch zu erhalten.

Wo Leuchtgas zu haben ist, werden mit Recht die Spirituslampen von den Bunsen'schen Gaslampen verdrängt. Aus Fig. 7 wird die Einrichtung derselben klar werden. Der vierseitige Theil *cd*, auf dem Fusse *ab*, hat eine senkrechte cylindrische Höhlung, zu welcher von allen vier Seiten Oeffnungen führen. In der Mitte der Höhlung und diese etwas überragend, steht frei der kleine Brenner, welchem das Gas durch das seitliche Rohr mittelst eines Kautschuckschlauches zugeleitet wird. Die Ausströmöffnungen des Brenners sind drei radial stehende feine Spalten. Die Röhre *fe* wird auf *cd* aufgeschraubt, wozu an jener und in der Höhlung dieses einige Schraubengänge vorhanden sind. Lässt man nun Gas in den Brenner treten, so vermischt sich dasselbe beim Aufsteigen in der Röhre mit der Luft, welche unten

Die Wanne, von lackirtem Blech, ist mit Wasser bis etwa $^1/_2$ Zoll über die Brücke gefüllt, welche letztere, $1^1/_2$ bis 2 Zoll vom oberen Rande der Wanne, auf einem an deren Wand angelötheten Blechstreifen oder auf angelötheten Trägern lose aufliegt. Damit die Gasblasen, welche aus dem Gasleitungsrohre hervortreten und im Wasser aufsteigen, sicher in die Oeffnung der Brücke und so in den darüber stehenden Cylinder gelangen, erweitert sich gleichsam die Oeffnung auf der unteren Seite der Brücke durch einen angelötheten, sehr flachen Sammeltrichter, wie es Fig. 8 zeigt. Der Glascylinder, dessen Rand abgeschliffen ist, wird ausserhalb der Wanne mit Wasser gefüllt. Man schiebt dann eine mattgeschliffene Glasplatte über seine Mündung, so dass keine Luftblase zurückbleibt, kehrt ihn um, indem man die Glasplatte andrückt, bringt die Mündung unter das Wasser der Wanne, zieht die Platte weg und schiebt ihn auf die Brücke [1]).

Fig. 8.



durch die Oeffnungen gleichzeitig eingetreten ist, und brennt dann, an der Mündung f angezündet, mit nicht leuchtender, nicht russender Flamme, der Flamme einer

Fig. 6.

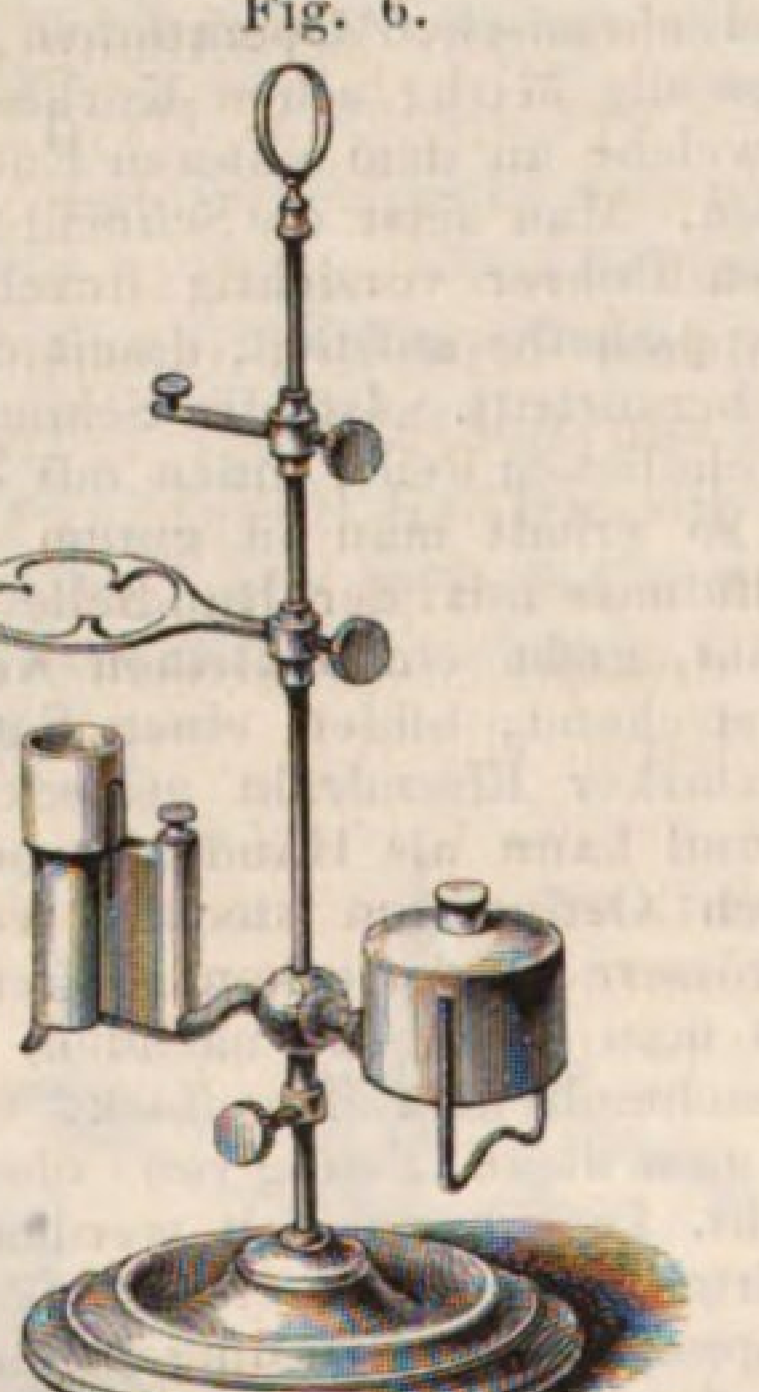
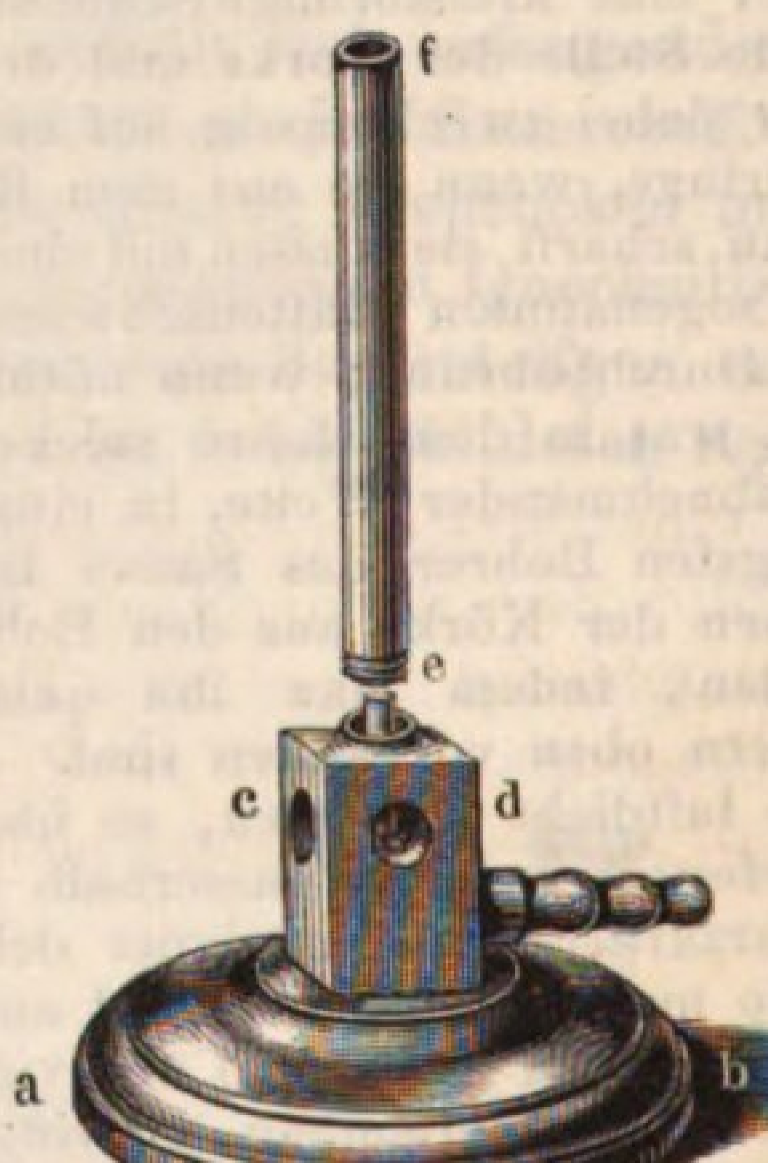


Fig. 7.



Spirituslampe ganz ähnlich. Hat die Flamme eine leuchtende Spitze, so fehlt es an Luft, so ist Gas überschüssig; es bleibt dann nichts übrig, als die Spalten des Brenners, aus denen das Gas strömt, durch vorsichtiges Klopfen mit einem kleinen Hammer etwas zu verengern. Weiterbohren der Luftöffnungen nützt wenig. Die üblichen Dimensionen der Bunsen'schen Lampen sind für Gas ermittelt, das nur aus Steinkohlen bereitet wird; für kohlenreicheres Gas (wie hier in Braunschweig) eignen sie sich nicht, für dies muss die Röhre fe weiter und etwas höher sein, was ich überhaupt für zweckmässig halte. Man macht jetzt die Lampen sehr billig ganz von Gusseisen, natürlich mit Ausnahme des Brenners, der von Messing sein muss. Das Zurückschlagen der Flamme, was leicht eintritt, wenn man dieselbe durch Schliessen des Gashahns sehr klein machen will, wird dadurch verhindert, dass man eine kleine Kappe von Drahtnetz über die Mündung der Röhre stülpt. Die einfache Gaslampe giebt nicht so hohe Temperatur wie die Berzelius'sche Spirituslampe, man hat aber für höhere Temperaturen combinirte Lampen.

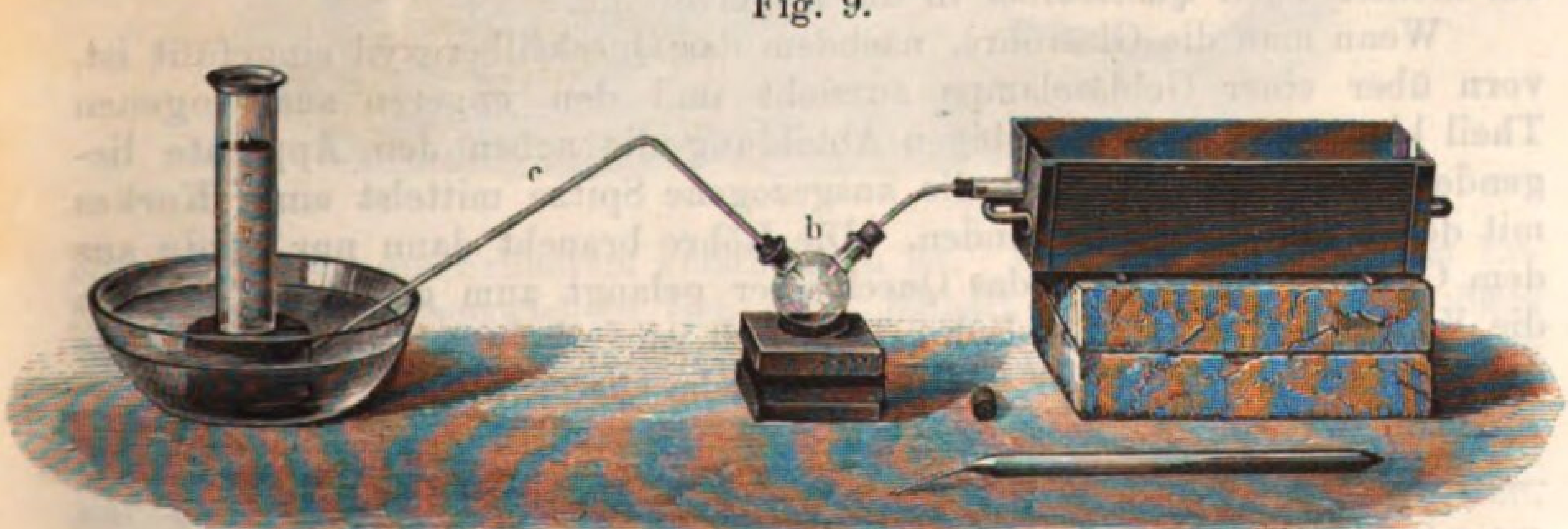
[1]) Auf gleiche Weise bringt man Flaschen, in denen Gas gesammelt werden soll, auf die Brücke. Man füllt sie mit Wasser, verschliesst ihre Mündung mit dem Finger oder der flachen Hand u. s. w.

Ist der Apparat auf beschriebene Weise zusammengestellt so erhitzt man die Retorte, dieselbe langsam anwärmend, und die Temperatur allmälig steigernd. Die erste Wirkung der Hitze ist Ausdehnung der in der Retorte befindlichen Luft, die aus dem Gasleitungsrohre zuerst hervorkommenden Gasblasen sind daher atmosphärische Luft des Apparats. In der Nähe der Rothglühhitze tritt dann aber die Zersetzung des Quecksilberoxyds ein — das, beiläufig, beim Erhitzen fast schwarz wird, beim Erkalten aber die rothe Farbe wieder erhält —, es entweicht Sauerstoffgas, anfangs begreiflich noch gemengt mit Luft aus dem Apparate, später rein, wenn alle Luft durch das Gas verdrängt ist. Man lässt deshalb die Gasentwickelung einige Zeit andauern, ehe man den auf der Brücke stehenden Cylinder über die Oeffnung schiebt, um das Gas zu sammeln. Die Gasblasen steigen in dem Wasser des Cylinders empor und verdrängen so nach und nach völlig das Wasser aus demselben. Das Quecksilber legt sich in Tropfen in der Wölbung der Retorte an, da es bei der Zersetzungstemperatur verdampft, später fliessen die Tropfen in die Vorlage.

Soll der Versuch in angegebener Weise gelingen, so muss nothwendig das Glas der kleinen Retorte sehr schwer schmelzbar sein; ist dies nicht der Fall, so erweicht es bei der Hitze, welche zur Zersetzung des Quecksilberoxyds erfordert wird, und vermag dann nicht das Oxyd zu tragen; die Retorte baucht sich unten aus, wird durch den schwachen Druck des Gases aufgeblasen und durchlöchert. Fehlt es an einer Retorte aus geeignetem Glase, so hilft man sich damit, dass man den untern Theil des Bauches der Retorte, den Theil, welcher von der Flamme getroffen wird, mit einem Ueberzuge von Lehm versieht, diesen Theil **beschlägt**, wie man sagt[1]); die so geschützte Retorte trägt dann bei Glühhitze das Oxyd.

Sehr gut lässt sich die Zersetzung des Quecksilberoxyds, für unsern Versuch, in einer von den schwer schmelzbaren Glasröhren bewerkstelligen, welche für die Zwecke der Chemiker in manchen Glashütten, namentlich Böhmens, angefertigt werden. Das Erhitzen der Röhre geschieht dann zwischen glühenden Kohlen in dem kastenförmigen Ofen aus Eisenblech, dessen Gestalt und Einrichtung sich aus Fig. 9 ergiebt und der für ähn-

Fig. 9.

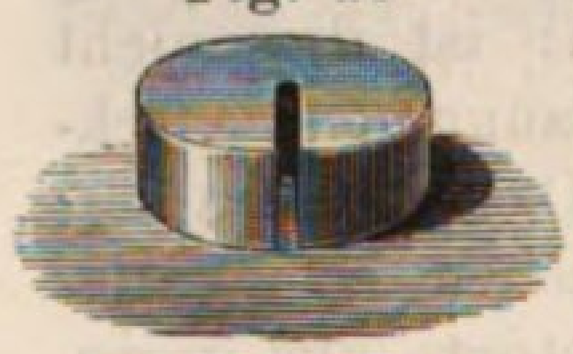


[1]) Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Breie und streicht diesen mittelst eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt für vorliegenden Zweck, wo der Ueberzug, der Beschlag, nicht

liche Zwecke häufig Anwendung erleidet. Der Boden des Kastens ist durch Herausschlagen von Blechstreifen in einen Rost verwandelt. Auf einige der stehen gebliebenen Streifen sind senkrechte, oben ausgebuchtete Träger von Blech genietet und in beiden schmalen Seitenwänden des Kastens sind Ausschnitte gemacht, die bis zur Höhe der Träger hinabreichen. In diesen Ausschnitten und auf den Trägern liegt eine schmale und flache Blechrinne, die Unterlage für die zu erhitzende Röhre [1]).

Nachdem die 10 bis 12 Zoll lange, an dem hinteren Ende zugeschmolzene und etwa zur Hälfte mit Quecksilberoxyd gefüllte Röhre eingelegt ist, wird mit ihr die Kugelvorlage mittelst einer engeren Glasröhre und durchbohrter Körke verbunden und in dem zweiten Tubulus der Vorlage das Gasleitungsrohr befestigt, wie es aus der Abbildung zu ersehen. Um zu zeigen, dass auf verschiedene Weise derselbe Zweck erreicht werden kann, ist hier, anstatt der oben beschriebenen pneumatischen Wanne, eine pneumatische Wanne der einfachsten Art gewählt. Dieselbe besteht aus einer irdenen oder gläsernen Schale mit flachem Boden, auf welchem eine, mit einem Einschnitte versehene Holzscheibe, Fig. 10, als Brücke liegt. Die Mündung des Gasleitungsrohrs tritt in den Einschnitt und darüber wird der Cylinder gestellt. Ist die Scheibe nicht aus in Wasser untersinkendem Holze (Buchsbaum, Pockholz) so wird sie durch eingegossenes Blei hinreichend beschwert. Hat man den Apparat zusammengestellt, so umgiebt man die Röhre nach und nach mit glühenden Kohlen. Die Gasentwickelung beginnt dann bald, und wenn man annehmen kann, dass die Luft ziemlich vollständig aus dem Apparate verdrängt ist, fängt man das Sauerstoffgas in dem Cylinder auf. Der Zutritt der Luft zu den Kohlen, und damit die Temperatur im Ofen, wird dadurch regulirt, dass man zwischen den Ofen und die Ziegelsteine, auf denen er steht, einen längeren Nagel mehr oder weniger tief einschiebt und so eine mehr oder weniger breite Spalte für den Luftzutritt öffnet. Das Quecksilber sammelt sich zum grössten Theile vorn in der Röhre an, da die Röhre wegen des Korkes etwas weit aus dem Ofen hervortreten muss, meistens gelangt nur ein kleiner Theil Quecksilber in die Kugelvorlage.

Fig. 10



Wenn man die Glasröhre, nachdem das Quecksilberoxyd eingefüllt ist, vorn über einer Gebläselampe auszieht und den engeren ausgezogenen Theil biegt, wie es in der obigen Abbildung die neben dem Apparate liegende Röhre zeigt, so wird die ausgezogene Spitze mittelst eines Korkes mit der Kugelvorlage verbunden. Die Röhre braucht dann nur wenig aus dem Ofen hervorzutreten, das Quecksilber gelangt zum grössten Theile in die Vorlage. Die gefüllte Röhre lässt sich wiederholt gebrauchen, da das darin befindliche Oxyd für mehrere Versuche ausreicht.

Um zu zeigen, dass das aus dem Quecksilberoxyde erhaltene Gas

dicker als ein starkes Kartenblatt zu sein braucht. Für andere Zwecke muss der Beschlag dicker sein und sich bis zum Halse der Retorte, selbst noch auf einen Theil des Halses erstrecken. Dergleichen beschlagene Retorten sind ausserordentlich brauchbar; sie können unmittelbar im Kohlenfeuer erhitzt werden. Es hat nicht allein keinen Nutzen, sondern ist nachtheilig, den Beschlag sehr dick zu machen, wie es wohl geschieht; eine Dicke von 1 bis 2 Linien reicht immer aus.

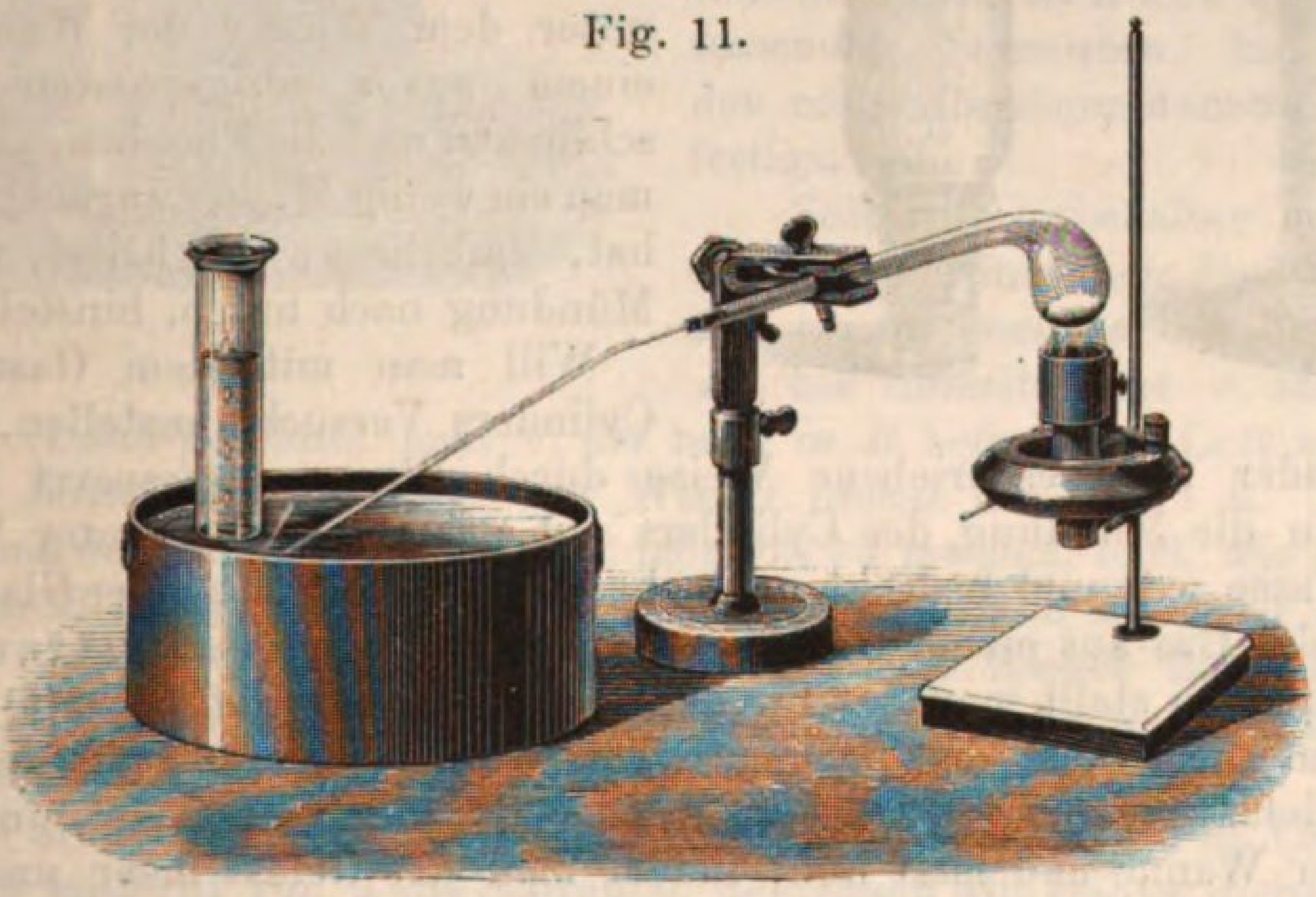
[1]) Man bestreut die Rinne mit Magnesia, wodurch das Anschmelzen der Glasröhre an das Blech verhindert wird.

Sauerstoffgas ist, wird der oben angedeutete Versuch damit angestellt, nämlich ein glimmender Holzspahn in dasselbe gebracht. Man schiebt den Cylinder von der Brücke in das tiefere Wasser, verschliesst die Mündung desselben durch die Glasplatte, hebt ihn, diese andrückend, heraus und stellt ihn aufrecht. Zieht man nun die Platte weg und senkt man einen langen, dünnen, unten glimmenden Spahn in das Gas, so bricht er in Flamme aus. Der Versuch kann in demselben Gase mehrmals angestellt werden.

Die Zersetzung des Quecksilberoxyds auf angegebene Weise wird nur noch ausgeführt, weil sie von historischem Interesse ist (auch Scheele erhielt so zuerst das Sauerstoffgas) und weil sie ein Beispiel ist der Zersetzung einer chemischen Verbindung in ihre Bestandtheile durch höhere Temperatur. Zur Darstellung von Sauerstoffgas benutzt man das Quecksilberoxyd nicht mehr; es ist eine theure Substanz, enthält nur wenig Sauerstoff ($7^1/_2$ Proc.) und es sind jetzt billigere Quellen des Sauerstoffs gekannt.

Ein ausgezeichnetes Material zur Gewinnung von sehr reinem Sauerstoffgas ist das Salz, welches aus Kali und Chlorsäure besteht, das chlorsaure Kali: KaO, ClO_5. Dies Salz entlässt die bedeutende Menge von Sauerstoff, welche darin enthalten ist (nahezu 40 Procent), bei mässig starkem Erhitzen. Man bringt das Salz in eine kleine Glasretorte, befestigt mittelst eines durchbohrten Korkes im Halse derselben ein Gasleitungsrohr und stellt übrigens den Apparat zusammen, wie es aus Fig. 11

Fig. 11.



ersichtlich und aus Früherem verständlich ist. Das Salz schmilzt beim Erhitzen und bald entwickeln sich dann lebhaft Blasen von Sauerstoffgas aus demselben. Man muss das Erhitzen umsichtig leiten, muss Sorge tragen, dass die Gasentwickelung nicht zu stürmisch werde, weil sonst die Retorte zerspringen kann, wenn das Gasleitungsrohr nicht weit genug ist, um dem Gase hinreichend schnell Abzug aus der Retorte zu gestatten. Anfangs schmilzt das Salz dünnflüssig, später wird es zähflüssig und schäumt stark auf; man darf deshalb die Retorte nur etwa zur Hälfte mit dem Salze füllen.

Sobald das auf die Brücke der pneumatischen Wanne gestellte Gefäss (Cylinder oder Flasche) mit Sauerstoffgas sich gefüllt hat, wird ein anderes an seine Stelle gesetzt und so fort, so lange als das Salz noch Gas ausgiebt.

Das Endresultat der Zersetzung, welche das Salz beim Erhitzen erleidet, lässt sich sehr einfach wie folgt veranschaulichen: KaO, ClO_5 giebt: KaCl und 6 O. Es entlässt allen Sauerstoff, wird zu Chlorkalium.

Soll das in einem Cylinder aufgefangene Sauerstoffgas nicht sogleich zu Versuchen verwandt werden, so kann man das Gas darin für einige Zeit aufbewahren, wenn man die bedeckende Glasplatte (Seite 129) mit einem Gewichte beschwert. Es wird dabei indess vorausgesetzt, dass die Mündung des Cylinders und die Platte sorgfältig abgeschliffen oder mit etwas Talg bestrichen sind. Für den Fall aber, dass das Gas längere Zeit aufbewahrt werden soll, wird die Mündung des von der Brücke der Wanne in das tiefere Wasser gezogenen Cylinders nicht mit einer Glasplatte bedeckt, sondern drückt man eine Untertasse (oder ein ähnliches flaches Gefäss) unter dem Wasser an die Mündung und hebt den Cylinder in der Untertasse stehend heraus. Das in der Untertasse befindliche Wasser sperrt das im Cylinder enthaltene Gas von der äusseren Luft ab, wie es Fig. 12 zeigt. Auf gleiche Weise wird das Gas in Flaschen, worin es aufbewahrt werden soll, mittelst tieferer Gefässe, z. B. Bechergläser, abgesperrt, wie aus Fig. 13 ersichtlich. Man kann indess auch die Mündung der Flaschen unter dem Wasser der Wanne mit einem zuvor aufgepassten Korke schliessen und die Flaschen, in denen man ein wenig Wasser zurückgelassen hat, umkehren, das heisst, mit der Mündung nach unten, hinstellen.

Fig. 12.

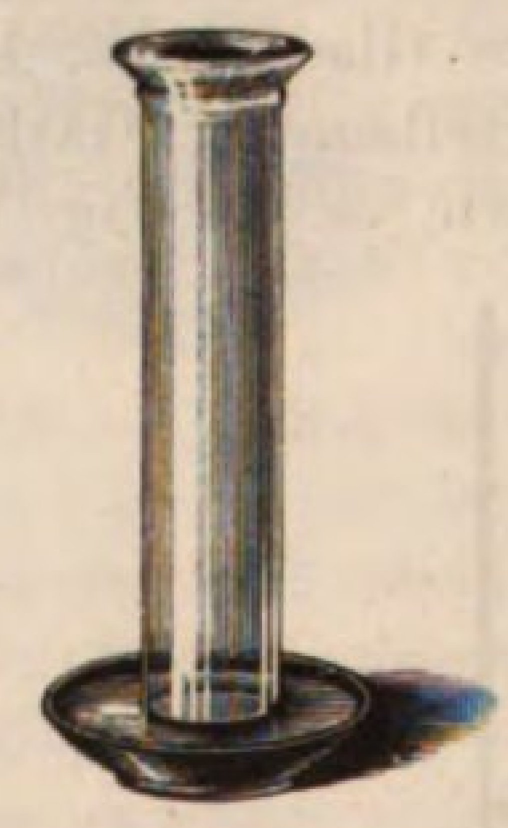


Fig. 13.



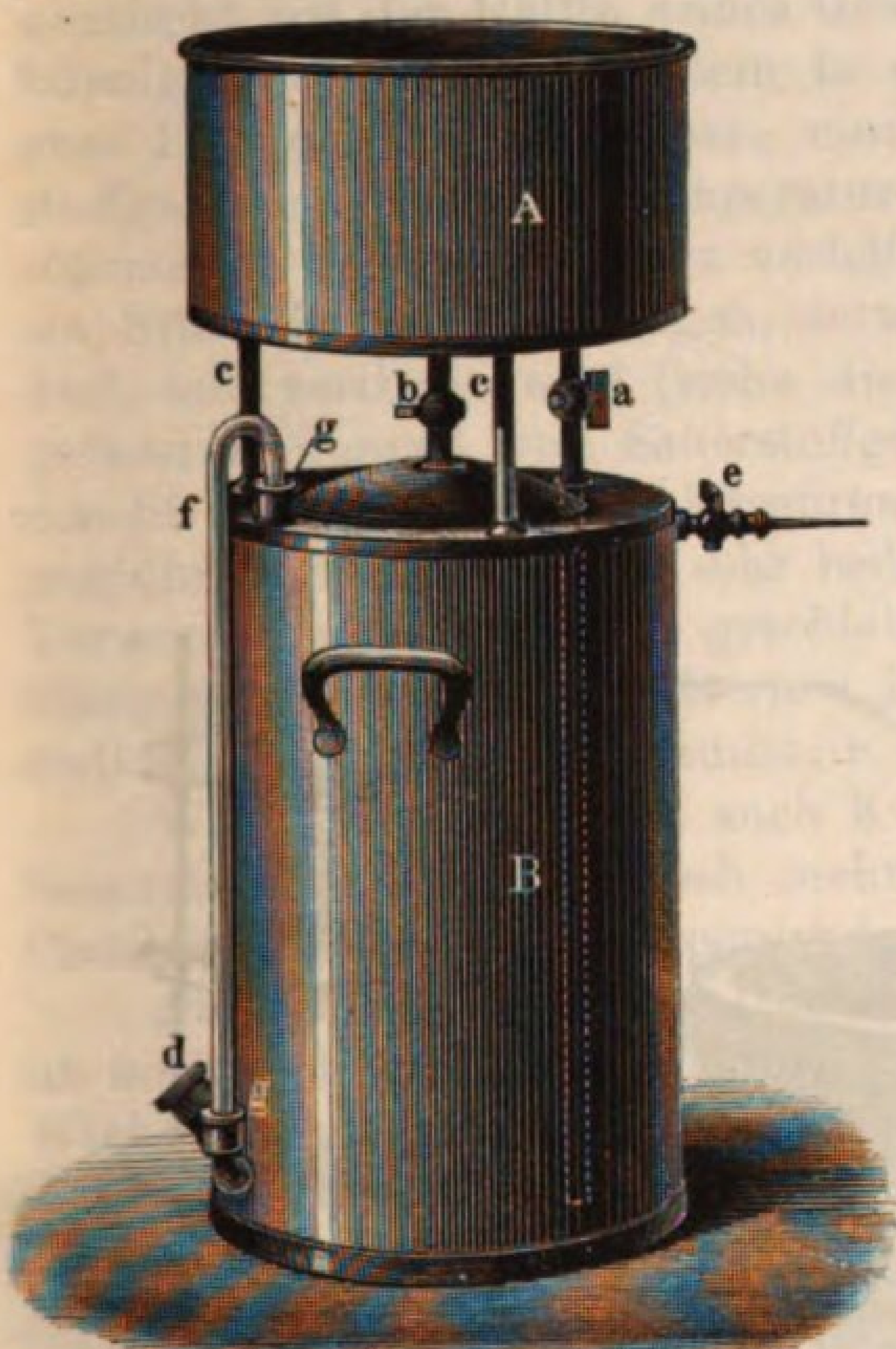
Will man mit dem Gase eines Cylinders Versuche anstellen, das in dem Cylinder auf beschriebene Weise durch Wasser abgesperrt ist, so bringt man die Mündung des Cylinders mit der Untertasse unter Wasser, zieht die Tasse weg und bedeckt nunmehr die Mündung mit einer Glasplatte.

Soll das Gas aus einem Gefässe in ein anderes gebracht (transportirt) werden, so stellt man das für das Gas bestimmte Gefäss, mit Wasser gefüllt, auf die Brücke der pneumatischen Wanne, bringt dann die Mündung des Gefässes, worin sich das zu transportirende Gas befindet, unter das Wasser der Wanne und lässt nun, indem man das Gefäss mehr und mehr neigt, das Gas unter dem Trichter der Wanne hervortreten. Es gelangt so, durch die Oeffnung der Brücke hindurch, in das darüber stehende Gefäss. Wie leicht zu erkennen, muss die Wanne für diese Operation eine der Grösse des zu entleerenden Gefässes angemessene Tiefe haben.

Zum Auffangen und Aufbewahren grösserer Mengen von Sauerstoffgas (und natürlich auch von anderen Gasen) dienen Gasbehälter aus Kupferblech oder Zinkblech, gewöhnlich sauber lackirt. Der in Fig. 14 abgebildete Gasbehälter von Pepys empfiehlt sich als besonders zweckmässig und bequem. Er besteht aus dem unteren cylindrischen Theile *B* und dem oberen, gleichfalls cylindrischen Theile *A*, welcher etwa nur ein Drittheil so hoch als der untere Theil und oben offen ist. Durch die mit Hähnen versehenen Röhren *a* und *b*, welche zugleich mit *cc* als Stützen oder Träger von *A* dienen, kann *B*, der Behälter für das Gas, mit *A*, dem Wasser-

behälter, in Verbindung gesetzt werden. Die Röhre *a* geht bis fast auf den Boden von *B* hinab, wie es punktirt angedeutet ist, die Röhre *b* darf aber nicht im mindesten in *B* hineinragen. An *B* befindet sich, dicht über dem Boden, das kurze, schräg aufwärts stehende, weite Ansatzrohr *d*, welches im Innern ein Schraubengewinde hat und durch eine Schraube mit Lederring oder Kautschukring luftdicht verschlossen werden kann. Allenfalls kann auch ein guter Kork zum Verschlusse dienen. Oben an *B* ist das mit einem Hahne versehene Ansatzrohr *e* vorhanden, an welchem sich ein äusseres Schraubengewinde befindet, um Röhren anschrauben zu können, wie es die Abbildung zeigt. Das starke Glasrohr *f*, ein sogenannter Niveauzeiger, Wasserstandszeiger, ist mittelst durchbohrter Körke und darüber fassenden Schrauben, luftdicht in den röhrenförmigen Ansätzen *g g* befestigt.

Fig. 14.



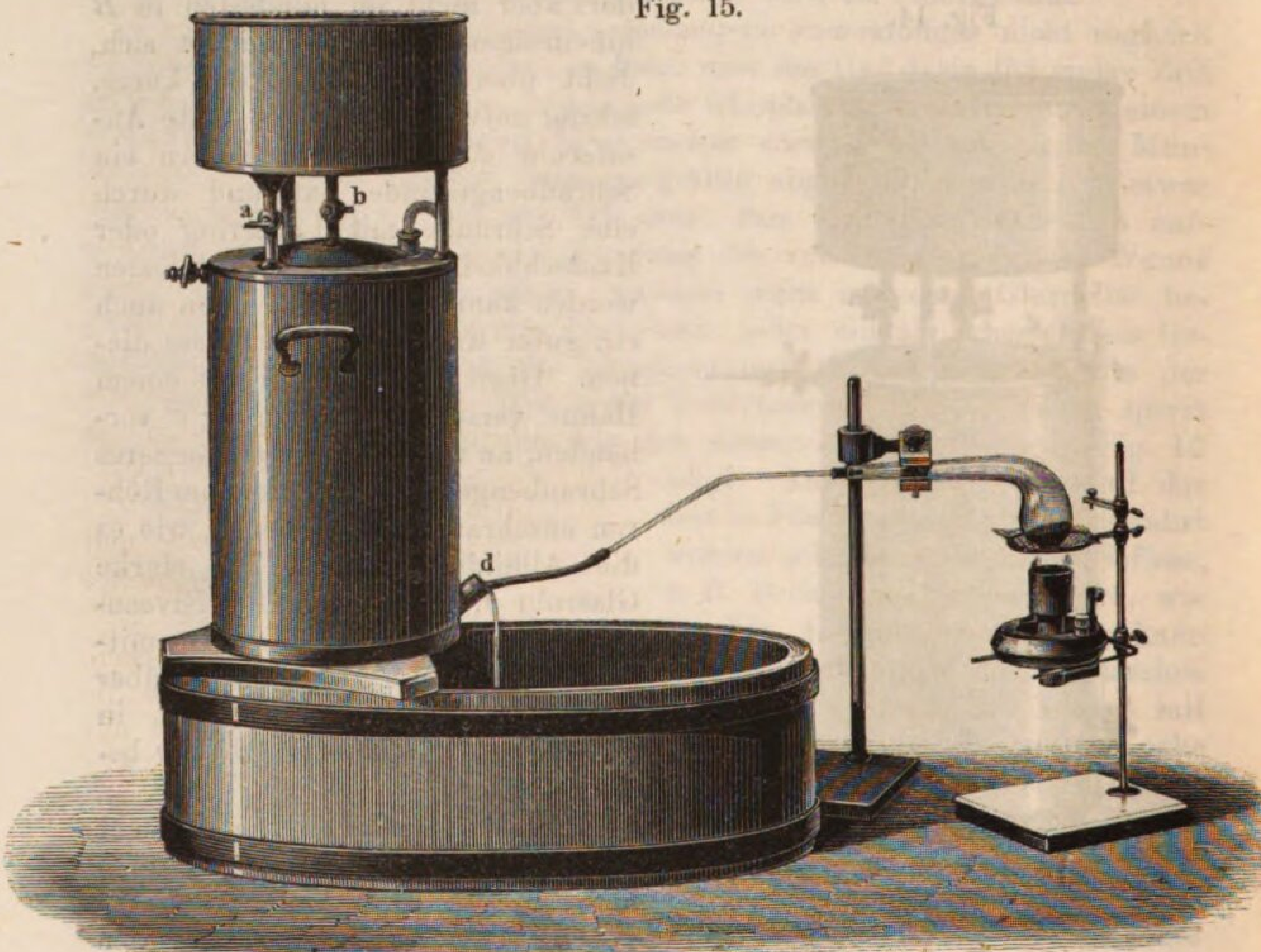
Soll der Gasbehälter gebraucht werden, so öffnet man die Hähne *a*, *b* und *e* und giesst so lange Wasser in *A*, bis dasselbe aus *e* abzulaufen anfängt. Dann schliesst man *e*; die noch in *B* befindliche Luft entweicht nun bei fernerem Eingiessen von Wasser durch die Röhre *b*. Um das Entweichen der letzten Antheile Luft möglich zu machen, darf, wie erwähnt, *b* nicht in *B* hineinreichen und ist der obere Theil von *B*, unter *b*, etwas gewölbt. Nach vollständiger Füllung von *B* mit Wasser dreht man nun auch die Hähne *a* und *b* zu, und der Gasbehälter ist zur Aufnahme von Gas vorbereitet.

Man stellt denselben über eine hölzerne Wanne, wie es Fig. 15 (a. f. S.) zeigt, und entfernt von *d* die Schraube. Schliessen alle Hähne dicht und ist der Niveauzeiger luftdicht befestigt, so kann kein Wasser ausfliessen, weil keine Luft eindringen kann. Führt man nun ein Gasleitungsrohr in *d* ein, was sehr erleichtert wird, wenn man dem unteren Theile des Rohrs durch eine Röhre aus vulcanisirtem Kautschuk Biegsamkeit gegeben hat, und lässt man Gas eintreten, so verdrängt dies, in *B* aufsteigend, nach und nach das Wasser und dies fliesst aus *d* in die Wanne. Der Niveauzeiger lässt den Stand des Wassers, also den Betrag der Füllung mit Gas, erkennen, und es steht begreiflich nichts entgegen, den Behälter auszumessen, z. B. mit einem Litermaasse, und an dem Niveauzeiger eine Scala anzubringen.

Das in dem Pepys'schen Gasbehälter enthaltene Gas lässt sich auf verschiedene Weise zu Versuchen verwenden. Der obere Theil *A* des Behälters stellt, mit Wasser gefüllt, eine pneumatische Wanne dar. Um darin einen Cylinder oder eine Flasche mit Gas zu füllen, bringt man dieselben,

mit Wasser gefüllt, über die Röhre *b*, öffnet den Hahn der Röhre *a* ganz und darauf den Hahn von *b* so weit, dass das Gas, welches von dem durch

Fig. 15.



a in den Gasraum *B* fliessenden Wasser verdrängt wird, in mässig grossen Blasen in das über *b* stehende Gefäss tritt. Ist das Gefäss gefüllt, so wird der Hahn *b* wieder geschlossen; der Hahn *a* kann immer offen bleiben oder auch geschlossen werden.

Ist der Hahn *a*, der Hahn der Wasserröhre, offen und wird der Hahn *e* geöffnet, so strömt aus diesem das Gas aus und kann so, wohin es beliebt, geleitet werden. Man schraubt dazu an den Hahn ein glattes Messingrohr von passender Weite, um an diesem das gläserne Leitungsrohr mittelst einer Kautschukröhre zu befestigen oder man benutzt eine Röhre von vulcanisirtem Kautschuk als Leitungsrohr. Auf leicht ersichtliche Weise lassen sich auch Thierblasen mit dem Gase füllen. Wird eine spitz zulaufende, enge Röhre vorgeschraubt, so kann man das Gas in eine Flamme leiten oder es anzünden, wenn es brennbar ist (s. oben Fig. 14). Der Druck, unter welchem das Gas ausströmt, entspricht natürlich der Höhe des Wasserstandes in *A*. Soll es unter stärkerem Drucke ausströmen können, so muss das Rohr *a*, das Wasserrohr, oben, in *A*, im Inneren mit einem Schraubengewinde versehen sein, um ein längeres Rohr, das oben einen Wasserbehälter trägt, aufschrauben zu können. Es ist zweckmässig, ich möchte sagen nothwendig, für die brennbaren Gase einen besonderen Gasbehälter anzuwenden, damit nicht durch Zusammentreffen von diesem mit Sauerstoff explosive Gasgemenge entstehen.

Die Zersetzung, welche das chlorsaure Kali beim Erhitzen erleidet,

die Entwickelung von Sauerstoffgas aus demselben wird ungemein erleichtert und beschleunigt, wenn man dem Salze gewisse Substanzen beimengt. Sehr gut eignet sich dazu Braunstein, ein Mineral, das eine Verbindung des Metalles Mangan mit Sauerstoff ist. Bringt man das chlorsaure Kali gemischt mit der Hälfte seines Gewichts oder mit dem gleichen Gewichte körnig gepulverten Braunstein in die Retorte, so erfolgt schon bei mässigem Erhitzen des Gemisches, eine so lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas, dass man die Temperatur sorgfältig reguliren muss, um eine zu stürmische Entwickelung zu verhüten. Man thut wohl, unter die Retorte ein Stück Drahtnetz zu legen, durch welches die Hitze der Flamme gemildert und vertheilt wird (siehe die Abbildung). Für die Bereitung etwas grösserer Mengen von Sauerstoffgas, z. B. zur Füllung des Gasbehälters, mischt man daher dem chlorsauren Kali Braunstein zu, am besten zuvor geglühten, und wenn man sehr bedeutende Menge des Gases, für technische Verwendung, darstellt, so geschieht das Erhitzen des Gemisches nicht in Glasgefässen, sondern in eisernen Flaschen, wie wir sie unten bei der Darstellung des Gases aus Braunstein, kennen lernen werden.

Wie Braunstein wirkt auch Kupferoxyd (Verbindung von Kupfer und Sauerstoff) und wirken noch mehrere andere Körper, so fein zertheiltes Platin (Platinmohr), Bleisuperoxyd.

Auf welche Weise die fraglichen Substanzen wirken, wie sie wirken, ist noch nicht genügend erklärt. Sie bleiben unverändert, indem sie die Wirkung auf das chlorsaure Kali ausüben, wirken also anscheinend nur durch ihre Gegenwart. Es sind sogenannte Contactsubstanzen (Seite 37).

Wiederhold[1]) leitet die Wirkung von einem bedeutenden Wärmeabsorptionsvermögen der Substanzen ab. Mischt man dem chlorsauren Kali nicht viel von den Substanzen, und zwar fein gepulvert, zu, so fängt das Gemisch oft an einer Stelle zu glimmen an und diese Feuererscheinung durchzieht dann nach und nach das ganze Gemisch.

Ausser aus Quecksilberoxyd und aus chlorsaurem Kali kann Sauerstoffgas noch aus vielen anderen Sauerstoffverbindungen gewonnen werden. Diese Gewinnungsmethoden mögen vorläufig unbeachtet bleiben, denn es ist Zeit, die Eigenschaften des Sauerstoffs näher zu besprechen, und man muss mit dem chemischen Charakter, der Eintheilung und der Benennung der Sauerstoffverbindungen bekannt sein, um Interesse an den fraglichen Gewinnungsmethoden nehmen und das Wesen derselben verstehen zu können.

Das Sauerstoffgas ist, wie schon oben gesagt, geruchlos und geschmacklos. Seine Dichte (specif. Gewicht) ist etwas grösser als die der atmosphärischen Luft. Die älteren Versuche von Biot und Arago hatten das specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1,0000...) zu 1,1036 ergeben; die Versuche von de Saussure zu 1,10562, von Berzelius und Dulong zu 1,1026. Die letztere Zahl war lange Zeit hindurch in den Lehrbüchern der Chemie die geltende. Neuere Wägungen von Dumas und Boussingault[2]) gaben die Zahl 1,1057, mit welcher die Resultate der noch neueren Wägungen von Regnault so gut wie übereinstimmen. Regnault fand nämlich das specif. Gewicht **1,10563**, also genau so wie es früher de Saussure gefunden hatte.

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 171.

[2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 74.

Wird das specif. Gewicht des Wasserstoffs als Einheit genommen, = 1 gesetzt, so berechnet sich das specif. Gewicht des Sauerstoffs zu 15,96, wenn man bei der Rechnung das specif. Gewicht des Wasserstoffs zu 0,06926 nimmt, wie es Regnault gefunden. Es ist nämlich $\frac{1,10563}{0,06926}$ = 15,96. Diese Zahl wird zu 16 corrigirt, weil man im Wasser das Gewichtsverhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff genau wie 1 : 8 annimmt und zu Wasser sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas vereinigen (siehe Wasser).

1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Sauerstoffgas wiegt bei 760^{mm} B. und 0^0C.: 1,4298 Grm., während 1 Liter atmosphärische Luft 1,2932 Grm. wiegt[1]); 1 Cubikmeter Sauerstoffgas (29,17 Pariser Cubikfuss; 32,34 Rheinl. Cubikfuss; 35,31 Engl. Cubikfuss) wiegt also 1429,8 Grm.

Das Gas ist weder durch Kälte noch Druck zu Flüssigkeit verdichtet worden. Es blieb, nach Versuchen von Faraday, noch gasförmig unter einem Drucke von 58 Atmosphären, bei gleichzeitiger Erkältung auf — 95^0C. Andrews[2]) verdichtete das Gas durch Druck und Kälte auf $^1/_{544}$ seines Volumen, ohne dass Verflüssigung erfolgte; die Verdichtung war bis zu etwa $^1/_{300}$ dem Drucke proportional, bei stärkerem Drucke fand nur noch geringe Verdichtung statt.

Von Wasser wird das Gas in kleiner Menge aufgenommen, 100 Vol. Wasser absorbiren bei 0^0C. 4,1 Vol., bei 5^0C. 3,6 Vol., bei 10^0C. 3,25 Vol., bei 15^0 C. 2,99 Vol., bei 20^0C. 2,84 Vol. des Gases[3]). 100 Grammen Wasser nehmen daher bei 0^0C. nur 0,00571 Grm. des Gases auf.

Im Sauerstoffgase gehen Verbrennungen mit weit stärkerem Glanze vor sich, als unter gewöhnlichen Umständen, das heisst, als in atmosphärischer Luft. Steckt man ein Stück Wachsstock auf einen Draht, der unten hakenförmig gebogen ist und senkt man den Draht mit dem angezündeten Wachsstocke in einen mit Sauerstoffgas gefüllten Cylinder, so wird die Flamme weit lebhafter und leuchtender. Bläst man die Flamme aus und senkt man den Wachsstock, während der Docht noch glimmt, in das Gas, so entzündet er sich sogleich wieder, und dieser Versuch kann in demselben Gase mehrmals angestellt werden. — Dass ein glimmender Holzspahn in dem Gase in Flamme ausbricht, ist schon oben gezeigt; auch glimmender Zündschwamm brennt darin mit Flamme. — Steckt man einen kleinen Kegel von Holzkohle auf den Draht, macht man die Spitze des Kegels in der Spirituslampe glühend und senkt man dann den Draht in das Gas, so verglimmt die Kohle sehr lebhaft und unter Funkensprühen.

Schwefel, welcher bekanntlich in der Luft mit hellblauer Flamme verbrennt, verbrennt in Sauerstoffgas mit röthlicher Flamme und weit lebhafter. Man bringt für diesen Versuch ein kleines Stück Schwefel in ein rundes eisernes Löffelchen, das an einem Eisendrahte befestigt oder aus einem starken Draht am unteren Ende desselben geschmiedet ist, erhitzt den

[1]) Die Gewichte beziehen sich hier, wie bei den Gasen überhaupt, auf die Breite von Paris. In Berlin wiegt 1 Liter Luft 1,29363 Grm., 1 Liter Sauerstoffgas 1,43028 Grm. (Vergl. Lasch, Pogg. Ann. Ergänzungsband III., S. 373. Chem. Centralbl. 1852, S. 148.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 270 u. Bd. CXXIV, S. 360.

[3]) Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 24.

Schwefel im Löffelchen über der Spirituslampe, bis er lebhaft brennt, und senkt ihn dann in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche aus weissem Glase, von beliebiger Form, aber hinreichend weiter Mündung (Fig. 16).

Wird Phosphor anstatt des Schwefels in das Löffelchen gebracht und angezündet in das Gas gesenkt, so verbrennt derselbe mit blendend weissem Lichte, dessen Glanz das Auge namentlich dann kaum zu ertragen vermag, wenn der Phosphor in dem Löffelchen zu sieden anfängt. Zur Ausführung dieses höchst glänzenden Versuchs befindet sich das Sauerstoffgas am besten in einer geräumigen (etwa 5 Liter fassenden) bauchigen, weissen Flasche, Fig. 17. Nimmt man das Phosphorstück nicht zu gross (ein Stück, das etwa die Grösse von zwei Erbsen hat, ist passend) und reicht das Löffelchen bis fast auf den Boden der Flasche hinab, so bleibt diese unversehrt, im anderen Falle zerspringt sie, weil dann die Glaswand von der Phosphorflamme getroffen wird.

Fig. 16.

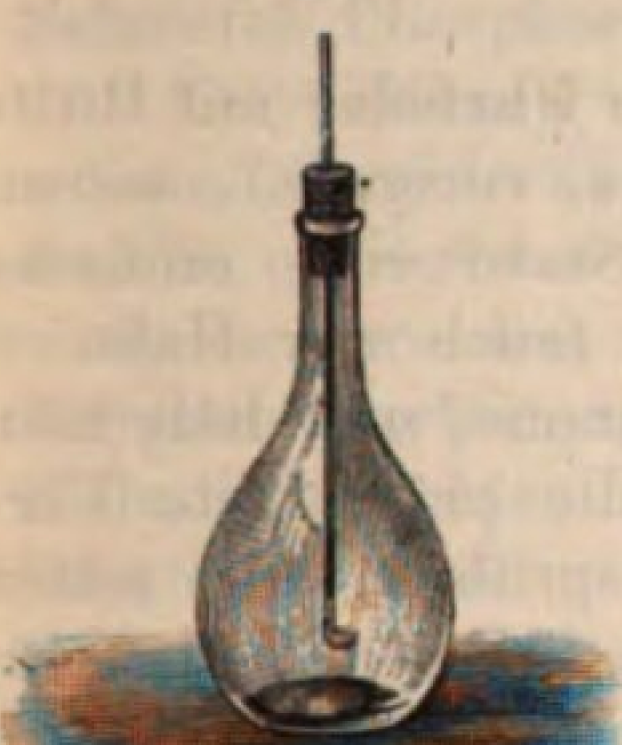


Fig. 17.



Eine glühend gemachte Uhrfeder (Stahl) hört in atmosphärischer Luft sogleich auf zu glühen, brennt aber in Sauerstoffgas mit lebhaftem Funkensprühen. Man windet für diesen Versuch eine ausgeglühte dünne Uhrfeder auf einen Glasstab, um derselben die Gestalt einer Spirale zu geben, schneidet das untere Ende derselben mit einer Scheere vielfach ein, klemmt zwischen die feinen Streifen etwas Zündschwamm und steckt den obern Theil der Feder in einen Kork, so dass die Spirale senkrecht

Fig. 19.

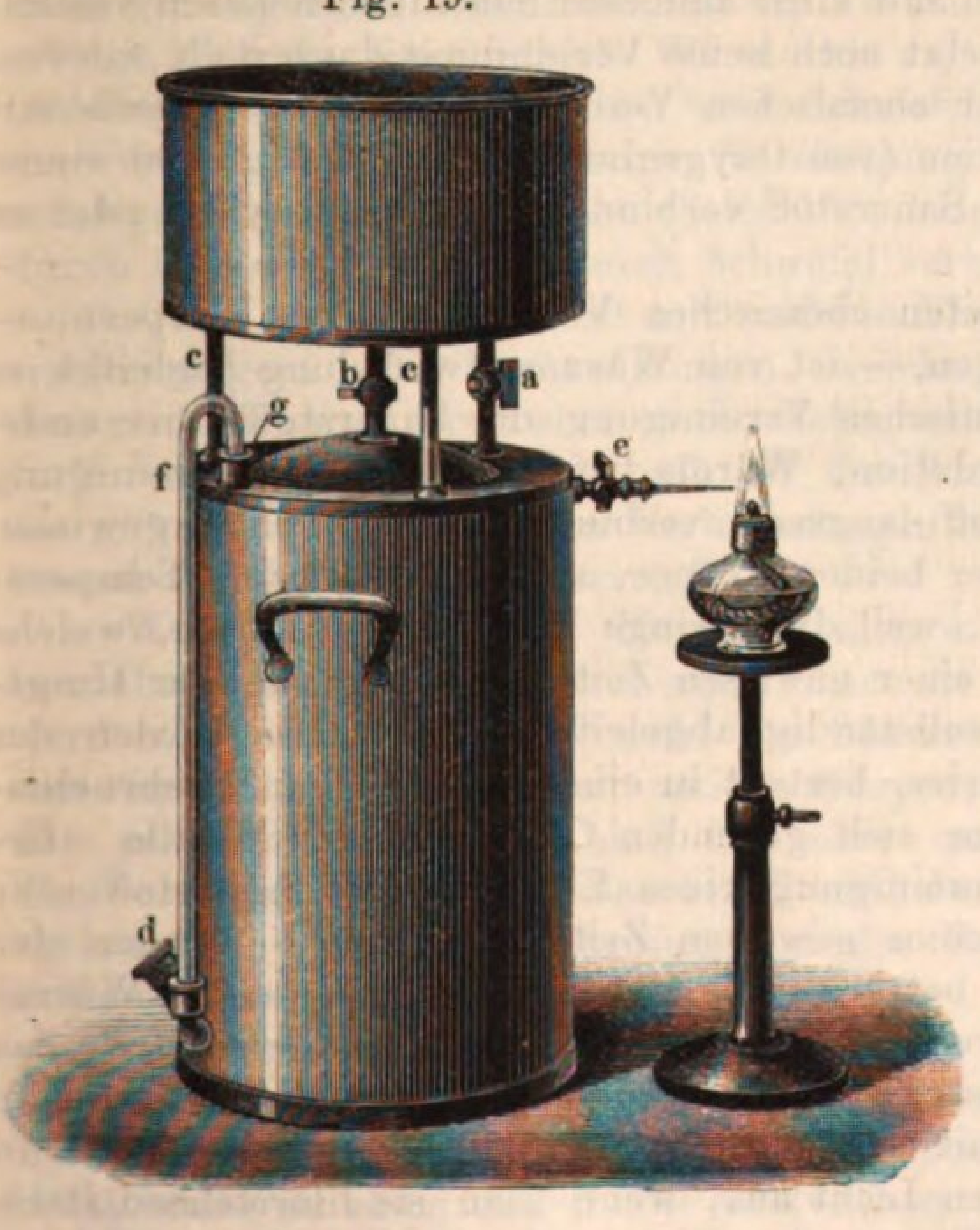
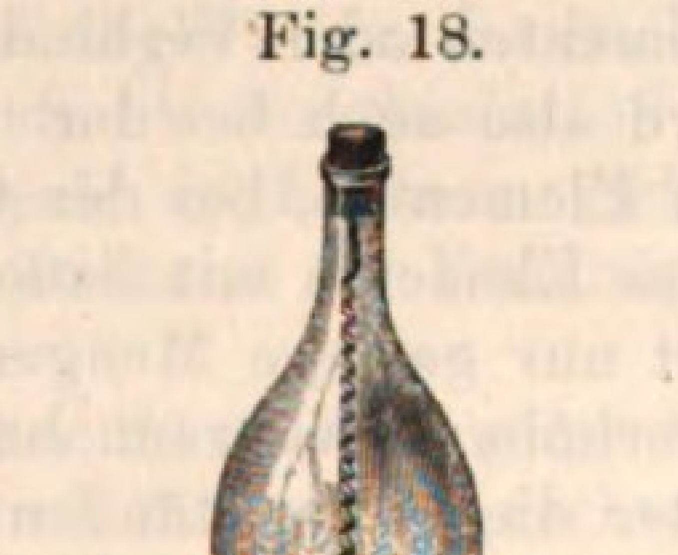


Fig. 18.



herabhängt. Dann zündet man den Zündschwamm an und senkt die Spirale sogleich in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Die Verbrennung wird von dem Schwamme auf den Stahl übertragen, dieser verbrennt, wie gesagt, unter Funkensprühen (Fig. 18 a. v. S.). Von Zeit zu Zeit schmelzen glühende Kugeln ab, die ins Glas einschmelzen und einige Zeit unter dem Wasser glühend bleiben, wenn der Boden der Flasche damit bedeckt ist. Auch mit Clavierdraht kann der Versuch angestellt werden.

Noch weit glänzender lässt sich die Verbrennung der Uhrfeder mit Hülfe des Gasbehälters bewerkstelligen. Vor *e*, Fig. 19 (a. vorig. S.), woran ein spitzes Ansatzrohr geschraubt ist, wird auf ein Statif eine einfache Spirituslampe gestellt; öffnet man dann den Hahn *e* (auch der Hahn *a* muss geöffnet sein), so strömt Sauerstoffgas in die Flamme, und hält man nun eine Uhrfeder in die Stichflamme, so zeigt sich die prächtigste Verbrennung des Stahls unter dem lebhaftesten Funkensprühen, die selbst fortdauert, wenn man die Lampe entfernt und den Gasstrom auf die glühende Kugel leitet. Auch hier fallen die geschmolzenen Kugeln von Zeit zu Zeit ab.

Alle diese Versuche führen zu den Fragen: Was ist Verbrennung? Was geht bei der Verbrennung vor? Verbrennung in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft, — welche, wie früher erwähnt, Sauerstoffgas enthält — ist der von Feuererscheinung begleitete Process der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit den verbrennenden Körpern. Bei dem Verbrennen von Kohle, von Schwefel, von Phosphor, von Eisen (Stahl) entstehen Verbindungen des Kohlenstoffs, des Schwefels, des Phosphors, des Eisens mit Sauerstoff.

Der Sauerstoff kann sich mit allen anderen Elementen chemisch verbinden, nur mit Fluor ist bis jetzt noch keine Verbindung dargestellt worden. Man nennt den Process der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen: Oxydation (von Oxygenium), und man sagt von einem Elemente, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, es werde oxydirt oder es oxydirt sich.

Jeder Process der directen chemischen Vereinigung von Körpern, — Elementen oder Verbindungen, — ist von Wärmeentwickelung begleitet, es wird also auch bei der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen, bei der Oxydation, Wärme frei. Erfolgt die Vereinigung eines Elements mit Sauerstoff langsam, verbinden sich in einer gewissen Zeit nur geringe Mengen der beiden Körper, so ist dabei keine Temperaturerhöhung wahrzunehmen, weil die geringe Menge von Wärme, welche unter diesen Umständen in einer gewissen Zeit frei wird, von der Umgebung mehr oder weniger vollständig abgeleitet wird. Das Rosten des Eisens, das Anlaufen des Bleies, besteht in einer solchen, ohne wahrnehmbare Wärmeentwickelung vor sich gehenden Oxydation der Metalle. Erfolgt aber die chemische Vereinigung eines Elements mit Sauerstoff sehr rasch, verbinden sich in einer gewissen Zeit beträchtliche Mengen der beiden Körper, so kann die beträchtliche Menge der freiwerdenden Wärme eine so bedeutende Temperaturerhöhung herbeiführen, dass dadurch das sich oxydirende Element und das Product der Oxydation, die entstehende Verbindung des Elements mit Sauerstoff, glühend, leuchtend werden, denn alle Körper leuchten, strahlen Licht aus, wenn man sie hinreichend stark erhitzt. Bringt man z. B. Eisen oder Blei in dem sehr fein zertheilten

Zustande, wie man diese Metalle auf chemischen Wege erhalten kann, in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft, so erfolgt die Oxydation so vieler Theilchen des Metalles auf einmal, dass das Metall und das entstehende Oxyd erglühen. In dem Falle nun, wo ein Element unter Lichtentwickelung sich mit dem Sauerstoff verbindet, sagt man, es verbrennt oder es wird verbrannt, und statt Oxydation sagt man dann Verbrennung. Schwefel, Phosphor, Eisen verbrennen in Sauerstoffgas.

Oxydationen und durch Sauerstoff veranlasste Verbrennungen beschränken sich aber keineswegs auf die Elemente, auch Verbindungen, welche oxydirbare und brennbare Elemente enthalten, können oxydirt und verbrannt werden. Man redet deshalb von oxydirbaren und brennbaren Körpern überhaupt, nicht allein von oxydirbaren und brennbaren Elementen. Holz, Steinkohlen, Oel kennt Jedermann als brennbare Körper; sie sind brennbar, weil sie die brennbaren Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Bei der Verbrennung von Verbindungen brennbarer Elemente entstehen dieselben Verbrennungsproducte, welche sich bei dem Verbrennen der unverbundenen, der freien Elemente bilden.

Es wäre irrig zu glauben, dass Verbrennungserscheinungen, also Wärme- und Lichtentwickelung, sich nur bei der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen, freien oder verbundenen, zeigen können, dass Verbrennungserscheinungen überall nur beim Vorhandensein von Sauerstoff eintreten können. Wie oben und in der Einleitung (Seite 14) gesagt, ist jeder Process der directen Vereinigung zweier Körper von Wärmeentwickelung begleitet, es zeigt sich daher auch bei der directen Vereinigung anderer Körper Feuererscheinung, wenn die Umstände dazu günstig sind, wenn nämlich die Vereinigung so rasch und energisch erfolgt, dass die freiwerdende Wärme bis zur Glühhitze sich steigert. Ein Gemenge von Eisenfeilspähnen und Schwefelpulver erglüht heftig, wenn man den Process der chemischen Vereinigung der beiden Elemente durch mässiges Erwärmen einleitet (Seite 11); hier wird also das Eisen nicht durch Sauerstoff, sondern durch Schwefel verbrannt. Das gasförmige Element Chlor vereinigt sich oft mit anderen Elementen unter Verbrennungserscheinungen. Die Verbrennungen, welche wir täglich zu beobachten Gelegenheit haben, sind aber stets solche, welche durch den Sauerstoff der Luft veranlasst werden; deshalb ist der Ausspruch vollkommen richtig, die gewöhnlich beobachteten Verbrennungen sind Processe der Vereinigung brennbarer Körper mit Sauerstoff.

Wenn man Schwefel, Phosphor u. s. w. dem Sauerstoff gegenüber brennbare Körper nennt und sagt, dass sie durch Sauerstoff verbrannt werden, so denkt man sich wohl den Sauerstoff bei der Verbrennung als den eigentlich thätigen, den activen Körper, den brennbaren Körper als den passiven Körper. Es sind dies aber nur übliche Redensarten, man könnte eben so gut sagen, Sauerstoff wird durch Schwefel, Phosphor u. s. w. verbrannt. Die Feuererscheinung ist das Resultat des starken wechselseitigen Vereinigungsstrebens.

Ehe wir die Oxydationen und Verbrennungen näher ins Auge fassen, wird es zweckmässig sein, das was in der Einleitung (S. 20 u. 58) über die Eintheilung und Benennung der Sauerstoffverbindungen gesagt ist, ins Gedächtniss zu rufen und weiter auszuführen.

Der Sauerstoff ist das ausgezeichnetste Element der Gruppe der Am-

phigene, der Elemente, deren Verbindungen mit den übrigen Elementen, nach Berzelius, in Säuren, Basen und indifferente Verbindungen getheilt werden. Man unterscheidet daher unter den Sauerstoffverbindungen: Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen und indifferente Sauerstoffverbindungen.

Was diese drei Gruppen von Verbindungen charakterisirt, ist ebenfalls in der Einleitung (S. 15 u. f.) erläutert worden. Die Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen sind Gegensätze zu einander, sie charakterisiren sich gegenseitig durch die Fähigkeit, mit einander Verbindungen einzugehen, welche man Sauerstoffsalze nennt.

Säuren bildet der Sauerstoff mit allen nichtmetallischen Elementen, Wasserstoff ausgenommen; die Säuren des Fluors, welche sehr wahrscheinlich existiren, sind noch nicht erhalten worden. Oft giebt der Sauerstoff mit ein und demselben Elemente mehr als eine Säure, bisweilen eine ganze Reihe von Säuren, mit Schwefel z. B. sieben Säuren.

Giebt ein Element mit Sauerstoff nur eine Säure, so wird der Name für die Säure gebildet, indem man das Wort Säure dem Namen des Elements hinzufügt, z. B. Borsäure, Kieselsäure, Eisensäure. Hiervon wird nur abgewichen, wenn die Säure, ihrer Constitution nach, der Säure eines anderen Elements gleicht, deren Name auf eine andere Weise gebildet werden musste, sie enthält dann den entsprechenden Namen, da es als Grundsatz festzuhalten ist, analoge Verbindungen auch analog zu benennen.

Für die Benennung verschiedener Säuren, welche der Sauerstoff mit einem Elemente bildet, lässt sich das folgende Schema geben:

Ueber säure
. säure
Unter säure
. . . . ige Säure
Unter ige Säure

In diesem Schema ist der Name des Elements an die Stelle der Punkte zu setzen. Die Säuren, welche das Chlor mit Sauerstoff bildet, erhalten hiernach die folgenden Namen, denen die Zusammensetzung hinzugefügt ist:

Ueberchlorsäure	ClO_7
Chlorsäure	ClO_5
Unterchlorsäure	ClO_4
Chlorige Säure	ClO_3
Unterchlorige Säure	ClO

Das Schema reicht, wie man sieht, für fünf Säuren ein und desselben Elements aus; sind noch mehr Säuren eines Elements gekannt, so muss es erweitert werden oder es muss eine andere Benennungsweise an die Stelle treten, wie da, wo es nöthig ist, erläutert werden wird.

Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass ein Element, wenn es mit Sauerstoff mehr als eine Säure bildet, nicht immer die ganze, dem Schema entsprechende Reihe von Säuren bildet. Bei der Benennung leitet dann der angeführte Grundsatz: analoge Verbindungen erhalten analoge Namen. So sind bekannt

vom Phosphor		vom Arsen		von Antimon	
Phosphorsäure	PO_5	Arsensäure	AsO_5	Antimonsäure	SbO_5
Phosphorige Säure	PO_3	Arsenige Säure	AsO_3		
Unterphosphorige Säure	PO				

Die erläuterte Benennungsweise der Sauerstoffsäuren wird bei den anorganischen Säuren mit einer einzigen Ausnahme streng durchgeführt. Diese Ausnahme machen die Säuren, welche der Stickstoff mit Sauerstoff bildet, sie haben die Namen behalten, welche sie führten, ehe ihre Zusammensetzung gekannt war; sie heissen:

Salpetersäure NO_5
Untersalpetersäure . . NO_4
Salpetrige Säure . . . NO_3.

Da die Säuren ausserordentliche Neigung haben, sich mit Basen zu vereinigen und Wasser (HO) ihnen gegenüber als Base fungiren kann, so entstehen meistens Verbindungen der Säuren mit Wasser (Hydrate der Säuren), wenn die Säuren mit Wasser zusammentreffen, z. B. wenn sie bei Gegenwart von Wasser aus Salzen abgeschieden werden. In den Lösungen der Säuren sind deshalb nicht wasserfreie Säuren, sondern Hydrate der Säuren enthalten. Es ist dies sehr zu beachten.

Man pflegt sich im gewöhnlichen Leben unter Säuren stets sauer schmeckende Flüssigkeiten zu denken; es giebt aber sehr viele starre Säuren und es giebt auch gasförmige Säuren, und nicht alle Säuren schmecken sauer. Nur die in Wasser löslichen Säuren (richtiger die Hydrate derselben) haben sauren Geschmack; die in der Flüssigkeit des Mundes unlöslichen Säuren schmecken nicht im mindesten sauer. Man muss beim Eintritt in unsere Wissenschaft manche Ansichten über die Natur der Dinge aufgeben, die im gewöhnlichen Leben Geltung haben. Der weisse Sand ist Kieselsäure; die Säure, da sie unlöslich, hat keinen Geschmack. Auch nur die löslichen Säuren können selbstverständlich den blauen Lackmusfarbestoff[1]) in Roth umwandeln.

Einige Sauerstoffsäuren muss man sogleich beim Eintreten in die Chemie kennen lernen, da sie bei chemischen Versuchen häufig gebraucht werden; es sind dies namentlich die Schwefelsäure und die Salpetersäure. Die Schwefelsäure ist in den höchst ätzenden sauren Flüssigkeiten enthalten, welche die Namen englische Schwefelsäure und Vitriolöl führen, die Salpetersäure in dem Scheidewasser des Handels.

Zu entschiedenen Basen verbindet sich der Sauerstoff nur mit den Metallen und er giebt mit einem Metalle oft mehrere, indess selten mehr als zwei Basen.

Sind zwei Verbindungen eines Metalles mit Sauerstoff gekannt, welche den Charakter von Basen haben, so erhält die sauerstoffreichere Base den Namen Oxyd, die sauerstoffärmere den Namen Oxydul. Z. B.:

Quecksilberoxyd . .	HgO	Eisenoxyd	Fe_2O_3	Zinnoxyd	SnO_2
Quecksilberoxydul .	Hg_2O	Eisenoxydul . . .	FeO	Zinnoxydul	SnO.

Giebt es nur eine Base eines Metalles, so erhält sie den Namen Oxyd, wenn nicht die Analogie mit einem Oxydul den Namen Oxydul fordert, denn auch hier erhalten die analogen Basen analoge Namen. Man könnte recht wohl ohne das Wort Oxydul fertig werden, wenn man sich dazu verstehen wollte, die weit bezeichnendere Benennungsweise für die basischen Oxyde zu gebrauchen, bei welcher in den Namen der Sauer-

1) Seite 15 Anmerkung.

stoffgehalt gelegt wird. Nennt man: SnO_2 Zinnbisoxyd, Fe_2O_3 Eisensesquoxyd [1]), so können SnO und FeO die Namen Zinnoxyd und Eisenoxyd erhalten. Hg_2O ist Quecksilbersemoxyd; SbO_3 ist Antimonteroxyd.

Die nach den Formeln RO und R_2O zusammengesetzten Basen sind die stärksten Basen, zeigen die basischen Eigenschaften in höherem Grade, als die nach den Formeln R_2O_3 — RO_2 und RO_3 zusammengesetzten Basen.

Manche Basen sind löslich in Wasser, aber die Mehrzahl derselben ist unlöslich. Wie die Säuren verbinden sie sich mit Wasser zu Hydraten, also wenn sie bei Gegenwart von Wasser entstehen. Nur die löslichen können begreiflich den alkalischen oder laugenartigen Geschmack zeigen und die Fähigkeit haben, den gerötheten Lackmusfarbestoff wieder blau zu färben. (Seite 15).

Wie das Wort Säure weit älter ist als die jetzige Nomenclatur, das heisst, lange vor Einführung dieser gebraucht wurde, so ist auch das Wort Base schon vor derselben gebraucht worden. Man nannte Basen oder salzfähige Grundlagen (Basis) diejenigen Körper, welche mit Säuren Salze geben, verband also mit dem Worte denselben Begriff, den wir jetzt damit verbinden. Man hielt die Basen für einfache Stoffe und theilte sie in Alkalien, alkalische Erden, Erden und Metallkalke. Die Metallkalke wurden zuerst als Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff erkannt, und die älteren Namen derselben, z. B. Zinnkalk, Bleikalk, wurden durch die Namen Zinnoxyd, Bleioxyd ersetzt, so wie man allgemein dann anstatt Metallkalk Metalloxyd sagte. Erst im Jahre 1807 erkannte Davy auch die Alkalien als Oxyde von Metallen, und damit war schon so gut wie erwiesen, was später durch directe Versuche dargethan wurde, dass die alkalischen Erden und Erden ebenfalls Sauerstoffverbindungen von Metallen seien. Die älteren Namen, welche die Alkalien, alkalischen Erden und Erden führten, hatten sich, selbst im gewöhnlichen Leben, so eingebürgert, dass man sie nicht durch andere, der neueren Nomenclatur entsprechende ersetzte, sondern dass man sie, so wie auch die Eintheilung aller Sauerstoffbasen in die genannten vier Gruppen beibehielt. Die folgende Uebersicht zeigt die üblichen Namen der bekanntesten und wichtigsten der Alkalien, alkalischen Erden und Erden nebst deren rationellen Namen und deren Zusammensetzung; man muss sich durchaus damit vertraut machen.

Kali	ist	Kaliumoxyd . .	KaO	Alkalien.
Natron . . .	„	Natriumoxyd .	NaO	
Kalk Kalkerde . .	„	Calciumoxyd .	CaO	alkalische Erden.
Baryt . . . Baryterde .	„	Bariumoxyd . .	BaO	
Magnesia . Talkerde . . Bittererde .	„	Magnesiumoxyd	MgO	
Thonerde . Alaunerde .	„	Aluminiumoxyd	Al_2O_3,	Erde.

[1]) Man schreibt gewöhnlich Sesquioxyd; ich ziehe das kürzere Sesquoxyd vor, es klingt besser als Sesquioxyd, wenn man sich nicht absichtlich bemüht, es komisch klingen zu machen. Man hat ja nicht nöthig, die Backen voll zu nehmen. Dass die Franzosen Sesquioxyd schreiben, ist wirklich auffallend.

Die Alkalien: Kali und Natron, sind sehr starke Basen, sind die Basen, welche den basischen Charakter im höchsten Grade zeigen. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht; die Lösungen, welche man Kalilauge und Natronlauge nennt, schmecken laugenhaft und ätzend, daher die Namen Aetzkali und Aetznatron. — Zu den Alkalien gehören ferner Lithion, LiO, Rubidion, RuO, und Caesion, CsO. Das Thalliumoxyd, TlO, schliesst sich den Alkalien an.

Die alkalischen Erden Baryt und Kalk sind ebenfalls starke Basen. Der Baryt ist ziemlich leicht löslich in Wasser, der Kalk schwer löslich. Die Lösungen, welche Barytwasser und Kalkwasser genannt werden, reagiren alkalisch. Die Magnesia ist fast ganz unlöslich. Dem Baryt gleicht die seltenere alkalische Erde Strontian, SrO.

Die Thonerde ist eine sehr schwache Base; sie löst sich gar nicht in Wasser, kann daher auch nicht alkalisch reagiren. Zu den Erden gehören auch Beryllerde, Zirconerde, Yttererde und einige andere Oxyde.

Die basischen Oxyde, welche zu keiner der vorstehenden drei Classen gezählt werden, welche man nur Metalloxyde, auch wohl Erzmetalloxyde nennt, sind unlöslich in Wasser, ausgenommen das Thalliumoxyd, das sich, wie schon gesagt, den Alkalien anreiht.

Die Alkalien, alkalischen Erden und Erden sind sämmtlich farblos; die Erzmetalloxyde sind bald farblos, bald gefärbt.

Ein Metall, dessen basisches Oxyd den Alkalien zugezählt wird, nennt man ein Alkalimetall; ein Metall, dessen basisches Oxyd zu den alkalischen Erden gehört, heisst ein Erdalkalimetall und so unterscheidet man ferner: Erdmetalle und Erzmetalle.

I n d i f f e r e n t e V e r b i n d u n g e n, das heisst Verbindungen, welche nicht entschieden den Charakter von Säuren oder Basen haben, bildet der Sauerstoff sowohl mit Metallen als auch mit Nichtmetallen. Die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Metalle sind zweierlei Art, sie enthalten nämlich entweder weniger Sauerstoff als die basischen Oxyde desselben Metalles und dann heissen sie Suboxyde (Hypoxyde, Unteroxyde), oder sie enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxyde und dann werden sie Superoxyde (Hyperoxyde, Ueberoxyde) genannt. z. B.:

Bleisuboxyd . . .	Pb_2O . . .	100	Blei	3,85	Sauerstoff
Bleioxyd	$Pb\,O$. . .	100	„	7,7	„
Bleisuperoxyd . .	$Pb\,O_2$. . .	100	„	15,4	„

Kann ein Metall mit Sauerstoff mehrere Suboxyde und Superoxyde geben, so unterscheidet man Suboxydul, Suboxyd, Superoxydul, Superoxyd.

Die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle werden meistens Oxyde und Oxydule genannt, also wie die basischen Sauerstoffverbindungen der Metalle benannt. Der Name des nichtmetallischen Elements lässt hier den Gedanken an eine basische Natur dieser Verbindungen nicht aufkommen, da, wie oben gesagt, der Sauerstoff mit keinem einzigen der nichtmetallischen Elemente eine entschiedene Base bildet. Kohlenstoffoxyd, Stickstoffoxydul sind solche indifferente Verbindungen. Auch das Wasserstoffoxyd, das Wasser wird als indifferente Verbindung betrachtet. Die zweite Oxydationsstufe des Wasserstoffs, ebenfalls indifferent, hat den Namen Wasserstoffsuperoxyd erhalten, weil sie in mehreren Eigenschaften den Superoxyden der Metalle gleicht.

Ich will nochmals hervorheben, dass man das Wort indifferent nicht zu streng nehmen darf; wir nennen indifferente Sauerstoffverbindungen, solche Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, welche nicht entschiedene Basen und Säuren sind. Dies schliesst nicht aus, dass sie Verbindungen eingehen, aber diese Verbindungen zeigen nicht bestimmt die Eigenschaften von Salzen. Manche Superoxyde der Metalle z. B. geben Verbindungen mit Basen und mit Säuren, und das Wasser haben wir als Verbindung kennen gelernt, welche als sehr schwache Base oder Säure fungiren kann.

Auch die Worte Säure und Base darf man nicht so nehmen, als ob sie Verbindungen bezeichneten, die unabänderlich einen bestimmten chemischen Charakter hätten. Der chemische Charakter eines Körpers hängt davon ab, mit welchem Körper er zusammentrifft und kann danach verschieden sein, wie die elektrische Beschaffenheit eines Körpers verschieden ist, je nachdem er mit diesem oder jenem andern Körper in Berührung kommt. Die Thonerde erscheint den Säuren gegenüber als Base, den stärkeren Basen gegenüber tritt sie als Säure auf; es giebt daher Verbindungen der Thonerde mit Säuren, und Verbindungen der Thonerde mit Basen, z. B. Alkalien, alkalischen Erden u. s. w.

Manche Elemente bilden mit Sauerstoff nur eine Classe von Verbindungen, die meisten Elemente aber bilden mehrere, nicht selten alle drei Classen von Verbindungen, nämlich Säuren, Basen und indifferente Verbindungen. Sehr gut zeigt dies die Oxydationsreihe des Metalls Mangan. Sie ist:

Uebermangansäure . . .	Mn_2O_7	Säuren.
Mangansäure	$Mn\,O_3$	
Mangansuperoxyd . . .	$Mn\,O_2$	Indifferent.
Manganoxyd	Mn_2O_3	Basen.
Manganoxydul	$Mn\,O$	
Mangansuboxyd	Mn_2O ?	Indifferent.

Die Säuren sind ohne Ausnahme die sauerstoffreichsten Verbindungen einer Oxydationsreihe; nie enthält eine Base oder eine indifferente Sauerstoffverbindung eines Elements mehr Sauerstoff, als die Säure oder die Säuren, welche das Element mit Sauerstoff bildet.

Aus der chemischen Vereinigung der Sauerstoffbasen und der Sauerstoffsäuren mit einander entsteht, wie gesagt, die Classe von Salzen, welche man Sauerstoffsalze nennt, die wichtigste Classe der Amphidsalze. Giebt man in ein Becherglas gleiche Theile Salpetersäure und Wasser und setzt man einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, so entsteht aus bekanntem Grunde eine rothe Flüssigkeit. Giesst man nun zu derselben nach und nach unter Umrühren eine concentrirte Lösung der Base Kali, so tritt endlich ein Punkt ein, wo die rothe Farbe in Blau übergeht [1]). In der Flüssigkeit ist dann, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, das aus Kali und Salpetersäure bestehende Sauerstoffsalz entstanden, der Salpeter; die Flüssigkeit ist völlig neutral, wenn man einen Ueberschuss der Base vermieden hat, sie färbt weder Lackmuspapier roth, noch rothes Lackmus-

[1]) Man muss das Zugeben von Lackmustinctur während der Operation einigemal wiederholen, weil sich die Flüssigkeit stark erhitzt und in Folge davon der Farbestoff durch die noch freie Salpetersäure zerstört wird.

papier blau. Beim Abkühlen der Flüssigkeit, welche meist von ausgeschiedenen Stoffen trübe ist und deshalb filtrirt werden muss, scheidet sich der Salpeter in säulenförmigen Krystallen aus, krystallisirt der Salpeter. Ein sehr schönes Beispiel der Bildung eines Salzes aus einer Säure und Base! Der Process ist leicht verständlich; Kalihydrat und Salpetersäurehydrat — man erinnere sich, dass die Lösungen der Basen und Säuren Hydrate enthalten — geben salpetersaures Kali unter Ausscheidung, unter Freiwerden des Hydratwassers: KaO, HO und HO, NO_5 geben KaO, NO_5 und $2\,HO$.

Schüttet man in das Gemisch aus Salpetersäure und Wasser Quecksilberoxyd, eine in Wasser unlösliche Base, so löst es sich, indem lösliches salpetersaures Quecksilberoxyd entsteht, das beim Verdampfen der Lösung in Krystallen zurückbleibt.

Wer nicht mit der Chemie vertraut ist, denkt sich, die Salze stets als krystallisirte, in Wasser lösliche und salzig schmeckende Körper. Man muss beim Eintreten in die Wissenschaft diesen Gedanken aufgeben; eine grosse Anzahl von Sauerstoffsalzen ist in Wasser unlöslich, diese Salze sind erdige, völlig geschmacklose Körper. Nur die Zusammensetzung, das Bestehen aus Base und Säure, charakterisirt die Sauerstoffsalze, die physikalischen Eigenschaften sind unwesentlich. Bringt man in ein Becherglas, worin sich Wasser befindet, einige Tropfen Schwefelsäure und Lackmustinctur und fügt man dann, nach und nach, eine Lösung der alkalischen Erde Baryt hinzu, so wird die Säure neutralisirt, es entsteht aus Schwefelsäure und Baryt ein Salz, die rothe Farbe der Flüssigkeit wird in Blau umgewandelt. Dabei bleibt aber die Flüssigkeit nicht klar, sondern sie trübt sich, es entsteht ein Niederschlag, indem das gebildete Salz, weil es ganz unlöslich ist, sich pulvrig ausscheidet. In der Ruhe sinkt es als ein weisses Pulver zu Boden, die darüber stehende Flüssigkeit enthält keine Spur davon, sie ist nichts als Wasser, gefärbt durch Lackmusfarbestoff. Weil Baryt und Schwefelsäure eine ganz unlösliche Verbindung mit einander geben, so kann man durch Schwefelsäure den Baryt, durch Baryt die Schwefelsäure aus einer Flüssigkeit fortschaffen, entfernen. — Die bekannte Kreide ist so bestimmt ein Salz wie der Salpeter, denn sie besteht wie dieser aus einer Base und einer Säure, nämlich aus Kalk und Kohlensäure.

Ueber die Benennung der Sauerstoffsalze braucht dem, was darüber in der Einleitung gesagt wurde, kaum noch etwas hinzugefügt zu werden. Man macht aus dem Namen der Säure ein Adjectivum und setzt dies dem Namen der Base vor. Die Namen: salpetersaures Kali, salpetersaures Quecksilberoxyd, schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Kalk drücken die Zusammensetzung dieser Salze deutlich aus. Oder man wendet die aus den romanischen Sprachen abgeleitete Benennungsweise an, sagt z. B. für kohlensaures Kali: Kalicarbonat, entsprechend dem *Carbonate de potasse* der Franzosen, dem *Carbonato di potassa* der Italiener, dem *Carbonate of potasse* der Engländer. Die Schwefelsäure-Salze heissen dann Sulfate (z. B. Eisenoxydulsulfat), die Salpetersäure-Salze: Nitrate, die Kieselsäure-Salze: Silicate (z. B. Thonerde-Silicat). Wie die Namen für die Salze der verschiedenen Säuren ein und desselben Elements gebildet werden, lässt sich an den Salzen einiger Säuren des Chlors und des Schwefels veranschaulichen:

Ueberchlorsäure-Salze .	Hyperchlorate	Schwefelsäure-Salze . . .	Sulfate
Chlorsäure-Salze . . .	Chlorate	Unterschwefelsäure-Salze	Hyposulfate
Chlorigsäure-Salze . .	Chlorite	Schwefligsäure-Salze . . .	Sulfite
Unterchlorigsäure-Salze	Hypochlorite	Unterschwefligsäure-Salze	Hyposulfite.

Die Zusammensetzung der Salze, das Aequivalentverhältniss, in welchem sich Säuren und Basen mit einander zu Salzen verbinden, ist von der chemischen Natur der betreffenden Säuren und Basen abhängig. Man unterscheidet, wie in der Einleitung gesagt ist (Seite 56), einbasische und mehrbasische Säuren, einsäurige und mehrsäurige Basen. Alle Basen, welche im Aequivalente 1 Aeq. Sauerstoff enthalten, also alle nach den Formeln RO und R_2O zusammengesetzte Basen, z. B. Silberoxyd: AgO, Natron: NaO u. s. w. sind einsäurig; die Basen welche im Aequivalente 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, sind zweisäurig; die Basen mit 3 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente, so Eisenoxyd: Fe_2O_3, Thonerde: Al_2O_3, sind dreisäurig. Die Säuren, welche mit 1 Aeq. einer einsäurigen Base ein Salz bilden, werden einbasische Säuren genannt; verbindet sich 1 Aeq. einer Säure mit 2 oder 3 Aeq. einer solchen Base zu einem Salze, so heisst sie eine zweibasische oder dreibasische Säure.

Salpetersäure: NO_5, ist eine einbasische Säure; das salpetersaure Silberoxyd ist: AgO, NO_5. Die Phosphorsäure: PO_5, ist eine dreibasische Säure; das phosphorsaure Silberoxyd ist $3\,AgO, PO_5$; Salpetersaures Eisenoxyd ist: $Fe_2O_3, 3\,NO_5$. Man erkennt, dass in den beiden genannten Salpetersäure-Salzen, der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff der Säure in demselben Verhältniss steht, nämlich in dem Verhältnisse von 1 : 5. Durch Angabe dieses Verhältnisses pflegt man die Zusammensetzung der Salze der verschiedenen Säuren im Allgemeinen auszudrücken. In den Phosphorsäure-Salzen (den gewöhnlichen) ist das Verhältniss wie 3 : 5. Das phosphorsaure Eisenoxyd: $Fe_2O_3, 3\,PO_5$ zeigt dies Verhältniss so gut, wie das phosphorsaure Silberoxyd: $3\,AgO, PO_5$; in dem ersteren sind 3 Aeq. einer einsäurigen Base durch 1 Aeq. einer dreisäurigen Base vertreten, das ist, einer Base mit 3 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente. In den Schwefelsäure-Salzen ist das Verhältniss 1:3; das schwefelsaure Kali ist: KaO, SO_3; die schwefelsaure Thonerde ist: $Al_2O_3, 3\,SO_3$.

Da die Hydrate der Säuren als Salze zu betrachten sind, in denen das Wasser als Base fungirt, die Hydrate der Basen als Salze, in denen Wasser als Säure auftritt, so müssen natürlich die Hydrate den Salzen analog zusammengesetzt sein. Salpetersäurehydrat ist in der That: HO, NO_5; Kalihydrat ist: KaO,HO; Phosphorsäurehydrat ist: $3\,HO, PO_5$; Eisenoxydhydrat ist: $Fe_2O_3, 3\,HO$. Das Hydrat einer zweibasischen Säure muss der Formel: $2\,HO$ + Säure entsprechen.

Stellt man sich vor, dass beim Neutralisiren der Säurehydrate mit Basen, die Salze auf die Weise entstehen, dass das Wasser des Säurehydrats durch die Base deplacirt wird, so leuchtet ein, dass das Hydrat einer einbasischen Säure nur ein Salz geben kann. Aus Salpetersäurehydrat: HO, NO_5, kann durch Neutralisiren mit Natron nur das Salz: NaO, NO_5 sich bilden. Das Phosphorsäurehydrat: $3\,HO, PO_5$, wird aber mit Natron, oder einer anderen Base, mehrere Salze zu liefern im Stande sein, nämlich drei Salze, je nachdem alle drei Aequivalente Wasser durch Natron vertreten werden, oder resp. nur zwei Aequivalente oder ein Aequivalent. So ist es auch, es giebt: $3\,NaO, PO_5$, ferner $2\,NaO . HO, PO_5$ und $NaO . 2\,HO, PO_5$. Das Hydrat einer zweibasischen Säure kann aus demselben Grunde zwei Salze

mit Basen geben, indem entweder beide Aequivalente Wasser durch Basen vertreten werden oder nur ein Aequivalent vertreten wird.

Man nennt im Allgemeinen diejenigen Salze, in denen das Wasser der Säurehydrate vollständig durch Basen (Metalloxyde) vertreten ist, neutrale Salze, die Salze, welche durch theilweise Vertretung des Wassers entstanden sind, saure Salze. Leider wird diese Benennung nicht consequent durchgeführt, wenigstens nicht bei den Salzen der dreibasischen Säuren.

Die Formeln für die sauren Salze der mehrbasischen Säuren lassen sich auch auf andere Weise schreiben. Aus der Formel: $2\,NaO.HO,PO_5$ kann z. B., indem man sie verdreifacht, die Formel: $2\,(3\,NaO,PO_5) + 3\,HO,PO_5$ gebildet werden, nach welcher das Salz als eine Verbindung von neutralem phosphorsauren Natron mit Phosphorsäurehydrat besteht. Aus der Formel: $NaO.2\,HO,PO_5$ wird auf gleiche Weise die Formel: $3\,NaO,PO_5 + 2\,(3\,HO,PO_5)$. Sind hiernach die sauren Salze Verbindungen von neutralen Salzen mit Säurehydraten, so hat es nichts Auffallendes, dass auch die einbasischen Säuren saure Salze bilden, während man sonst, will man nicht annehmen, dass die sauren Salze der mehrbasischen Säuren eine andere Constitution haben, als die der einbasischen Säuren, jede Säure, die ein saures Salz zu bilden vermag, zu einer mehrbasischen Säure machen muss, was durch Vervielfachung ihres Aequivalents, also ihrer Formel, leicht geschehen kann.

Die Schwefelsäure erhält, wenn man sie als einbasische Säure betrachtet, die Formel: SO_3. Das neutrale schwefelsaure Kali ist: KaO,SO_3, das saure Salz ist: $KaO,SO_3 + HO,SO_3$. Der Name zweifach-schwefelsaures Kali, welchen das letztere Salz führt, stammt aus der Zeit her, wo man die Formel schrieb: $KaO,2\,SO_3 + HO$, wo man den basischen Charakter des Wassers in dem Salze nicht kannte. Es giebt auch ein Salz von der Formel: $KaO,2\,SO_3$, dies wird wasserfreies zweifach-schwefelsaures Kali genannt. Verdoppelt man die Formel der Schwefelsäure, schreibt man sie: S_2O_6, so wird die Säure zu einer zweibasischen: das neutrale Kalisalz ist dann: $2\,KaO,S_2O_6$, das saure ist: $KaO.HO,S_2O_6$.

Lässt man zu, dass auch die einbasischen Säuren saure Salze bilden, so wird natürlich der mehrbasische Charakter einer Säure nicht dadurch bestimmt, dass die Säure saure Salze bildet; man muss dann noch andere Gründe dafür angeben können. Man hebt dann hervor, dass die Säure Salze bildet, worin mehrere Basen zugleich vorkommen, dass sie ferner nicht, wie es die einbasischen Säuren thun, nur neutrale Aether geben kann, sondern auch Aethersäuren zu bilden vermag, was weiter zu erläutern hier nicht der Ort ist. Bei manchen Säuren stellt sich ohne Weiteres heraus, dass sie mehrbasisch sind, z. B. bei der Phosphorsäure. Das phosphorsaure Natron ist, wie oben gezeigt: $3\,NaO,PO_5$; sollte die Phosphorsäure als eine einbasische Säure betrachtet werden, so müsste die Formel: PO_5 durch drei getheilt werden, was natürlich nicht statthaft, denn die Formel würde dann: $P_{1/3}O_{5/3}$.

Der Gegensatz zu den sauren Salzen sind die basischen Salze. Basische Salze nennt man Salze, in denen auf dieselbe Menge Säure mehr Base (Metalloxyd) kommt, als in den neutralen. In den normalen basischen Salzen ist das Mehr der Base nicht im wasserfreien Zustande vorhanden, sondern als Hydrat; die basischen Salze sind daher Verbindungen von Hydraten der Base mit neutralen Salzen, wie die sauren Salze Verbin-

dungen von Hydraten der Säuren mit neutralen Salzen. Man hat zweifach-basische (halbsaure), dreifach-basische (drittelsaure) u. s. w. Salze, je nachdem zweimal oder dreimal so viel Base vorhanden ist, als in den neutralen Salzen.

Aus der Vereinigung der Amphidsalze mit einander entstehen die **Doppelsalze**; sie werden benannt, indem man das aus dem Namen der Säure gebildete Adjectivum beiden Basen vorsetzt, z. B. schwefelsaure Kali-Magnesia: $KaO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6 HO$. Die Doppelsalze der mehrbasischen Säuren können als die gewöhnlichen neutralen Salze betrachtet werden, in denen die Basen verschieden sind. Nimmt man die Schwefelsäure für eine zweibasische Säure, so wird die Formel für das angeführte Salz: $KaO . MgO, S_2O_6 + 6 HO$. Einige Chemiker meinen, dass alle Säuren, welche solche Salze bilden, mehrbasische sind (siehe oben).

Nach dem was im Vorstehenden über die Constitution der Sauerstoffsäuren und der Sauerstoffsalze gesagt ist, werden die wasserfreien Säuren, z. B. SO_3 und NO_5, als die wirklichen Säuren betrachtet und die Salze als Verbindungen dieser mit Basen. Es lässt sich nun nicht läugnen, dass die wasserfreien Säuren gewöhnlich die Eigenschaften nicht haben, welche wir als die Säuren charakterisirend gelten lassen, sondern dass diese Eigenschaften nur den Säurehydraten zukommen. Deshalb nehmen jetzt viele Chemiker das, was wir die Hydrate der Säuren nennen, für die eigentlichen Säuren. Nicht NO_5 ist Salpetersäure, sondern die Verbindung: NHO_6, ($= HO, NO_5$) ist Salpetersäure. Säuren sind dann gewisse Atomgruppirungen, welche Wasserstoff enthalten, der durch Metalle vertretbar ist. Aus der Vertretung resultiren die Salze. Salpetersaures Kali ist nicht KaO, NO_5, sondern ist $NKaO_6$. Da in dem Salze nicht Kali enthalten ist, so wird es auch nicht salpetersaures Kali genannt, sondern salpetersaures Kalium oder Kaliumnitrat. — Phosphorsäure ist danach nicht PO_5, sondern ist PH_3O_8 ($= 3 HO, PO_5$); das Salz: $3 NaO, PO_5$ ist PNa_3O_8, das Salz: $2 NaO. HO, PO_5$ ist PNa_2HO_8. Die Verbindung NO_5, die wasserfreie Salpetersäure, wird Salpetersäureanhydrid genannt, die Verbindung PO_5 heisst Phosphorsäureanhydrid. Ich hebe nochmals hervor, dass nach dieser Ansicht die Salze nicht Verbindungen von Basen und Säuren sind.

Giebt man dem Sauerstoff das Aequivalent 16 und danach das Zeichen Θ, so wird die Formel für Salpetersäure (Salpetersäurehydrat): $NH\Theta_3$, welche gar nicht zulässt, die Säure als eine Verbindung von Wasser ($H_2\Theta$) und wasserfreier Salpetersäure ($N_2\Theta_5$) zu betrachten. Eben so wenig kann die Formel $NKa\Theta_3$, welche salpetersaures Kalium bezeichnet, in die Formel für Kali und wasserfreie Salpetersäure zerlegt werden. Die Formel für Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) ist dann $SH_2\Theta_4$, denn wenn Sauerstoff das Aequivalent 16 erhält, muss Schwefel das Aequivalent 32 erhalten (S). Die Säure wird nach dieser Formel, welche nicht durch 2 theilbar ist, zu einer zweibasischen Säure, denn sie enthält 2 Aequivalente oder Atome Wasserstoff und beide sind durch Metalle vertretbar. Das neutrale Kaliumsalz ist $SKa_2\Theta_4$ (schwefelsaures Dikalium); das saure Salz ist $SKaH\Theta_4$ (schwefelsaures Kalium). Die Schwefelsäure $SH_2\Theta_4$ kann, nach Hiller, schwefelsaures Hydrium (Hydriumsulfat) genannt werden.

Was nach der besprochenen Ansicht für die Säuren gilt, muss auch für die Basen gelten; nicht die wasserfreien Metalloxyde sind die eigentlichen Basen, sondern die Hydrate sind es.

Die Ansicht, welche die chemischen Verbindungen auf gewisse Mustergruppirungen der Elemente (Typen) bezieht, führt im Wesentlichen zu demselben Resultate, wenn man Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff mit den Zeichen Θ, S und C in die Formeln bringt. Die einbasischen Säuren sind danach Verbindungen vom Typus $H_2\Theta$, worin das eine Aequivalent oder Atom Wasserstoff (H) durch ein Säureradical vertreten ist, das zweite Aequivalent oder Atom Wasserstoff durch ein Metall vertretbar ist. Salpetersäure ist $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Findet die Vertretung von H durch ein Metall statt, so entsteht ein Salz; salpetersaures Kali ist $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$. Die dreibasische Phosphorsäure ist eine Verbindung vom Typus $H_6\Theta_3 = \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, in welcher H_3 durch das dreiatomige Phosphorsäureradical vertreten sind. $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. Werden die anderen H_3 durch ein Metall vertreten, so entsteht ein neutrales Salz; findet nur theilweise Vertretung statt, so entsteht ein saures Salz, z. B. $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\Na_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ und $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\Na_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3$. Schwefelsäure ist $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, eine Verbindung vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, worin H_2 durch das 2atomige Säureradical $S\Theta_2$ vertreten sind. In den Anhydriden ist aller Wasserstoff des Typus durch das Säureradical vertreten.

Die Hydrate der Basen, die eigentlichen Basen, sind ebenfalls Verbindungen vom Typus $H_2\Theta = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder den multipeln Typen $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. Kalihydrat (einsäurige Base) ist $\left.\begin{matrix}H\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$; wird H durch ein Säureradical vertreten, so entsteht ein Salz; salpetersaures Kali ist $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$. Wasserfreies Kali ist $\left.\begin{matrix}Ka\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$. Eisenoxydhydrat ist $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe_2}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$; H_3 des Typus sind durch das dreiatomige Fe_2 vertreten. Wasserfreies Eisenoxyd ist $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe_2}\\\overset{'''}{Fe_2}\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

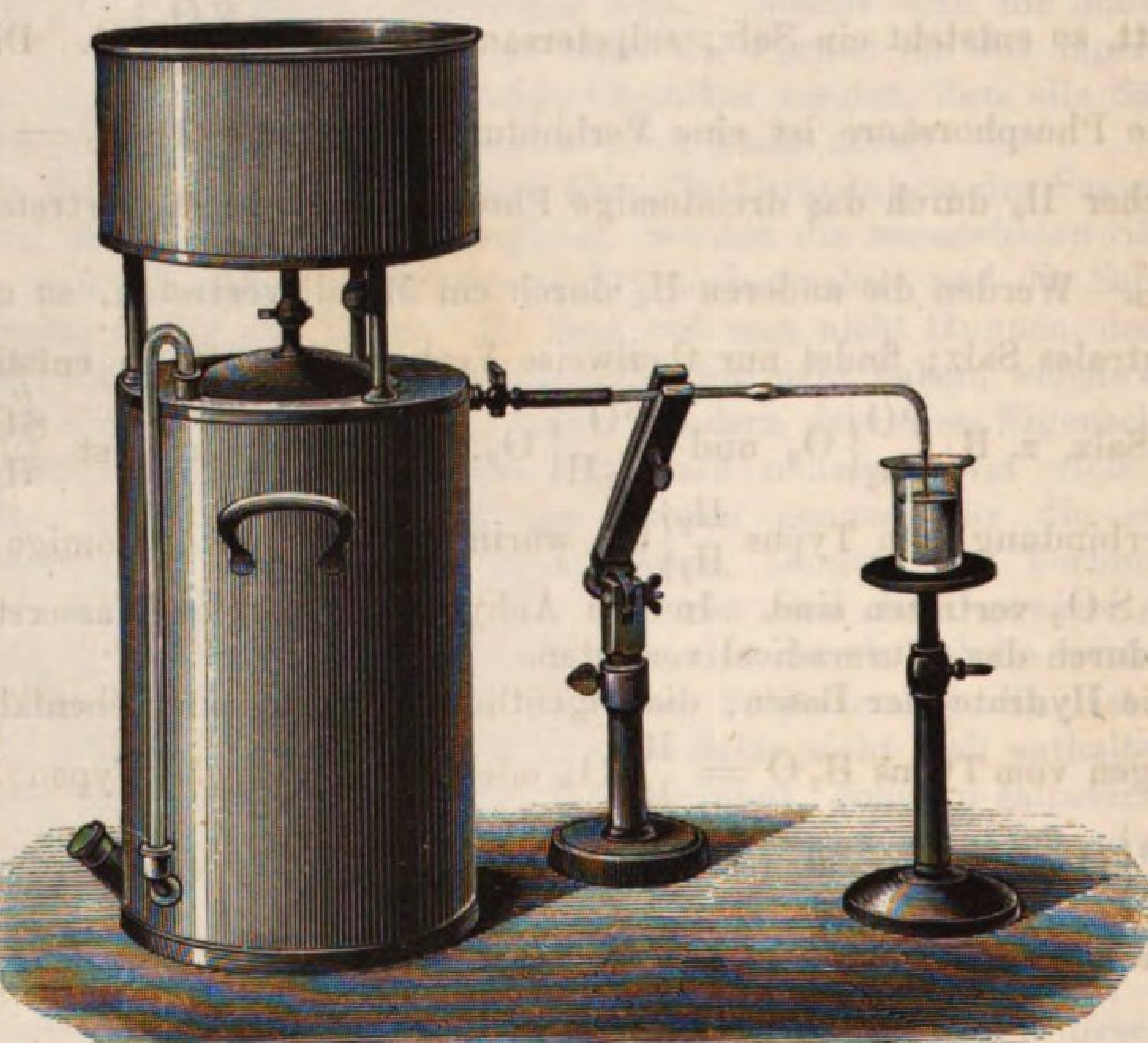
Nach diesen Betrachtungen über die Sauerstoffverbindungen lassen sich nun die Seite 134 angestellten Experimente in der Weise abändern, dass die dabei auftretenden Verbindungen zur Wahrnehmung kommen und dass man an denselben den chemischen Charakter zur Anschauung bringen kann. Die Experimente waren Verbrennungen verschiedener Körper und die Verbrennung ist, wie wir wissen, die unter Wärmeentwickelung und Lichtentwickelung erfolgende chemische Vereinigung der Körper mit Sauerstoff.

Man giesse in die mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, in welcher der Schwefel verbrannt werden soll, etwas Wasser, das durch Lackmustinctur blau gefärbt ist, und lasse Schwefel in der Flasche verbrennen. Es entsteht schweflige Säure, welche gasförmig, luftförmig ist, also nicht gesehen werden kann. Die Bildung einer Säure giebt sich aber an dem Rothwer-

den der Flüssigkeit zu erkennen. — Stellt man den Versuch in gleicher Weise mit Phosphor an, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, die blaue Flüssigkeit wird stark geröthet, es bildet sich nämlich bei dem Verbrennen des Phosphors Phosphorsäure.

Auch bei dem Verbrennen der Kohle entsteht eine Säure, die Kohlensäure, welche ein farbloses Gas ist. Das Auftreten derselben lässt sich auf folgende Weise erkennbar machen. Man befestige, wie es Fig. 20 zeigt, an dem mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter, mittelst einer Kaut-

Fig. 20.



schukröhre, eine gebogene Glasröhre, die in der Mitte zu einer kleinen Kugel ausgeblasen ist, in welche man einige kleine Stücke Kohle gebracht hat, und lasse das dünn ausgezogene Ende des absteigenden Schenkels der Röhre in ein Becherglas treten, worin sich Wasser befindet, dem man durch einige Tropfen Lackmustinctur eine blaue Färbung ertheilt hat. Man öffne nun den Hahn des Gasbehälters ein wenig, so dass Sauerstoffgas in Blasen mässig schnell durch die blaue Flüssigkeit hindurch geht. Es wird nicht die mindeste Veränderung stattfinden, denn der Sauerstoff wirkt nicht auf Lackmustinctur. Erhitzt man dann aber die Kugel der Glasröhre mittelst einer Spirituslampe, so fängt die Kohle an zu glimmen, das heisst zu verbrennen und sie fährt fort zu verbrennen, wenn man auch die Lampe entfernt. Es gelangt nun begreiflich nicht mehr Sauerstoffgas in die blaue Flüssigkeit, sondern das Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, welche, indem sie durch die Flüssigkeit hindurchgeht, diese roth färbt. — Wendet man bei dem Versuche anstatt des durch Lackmus blau gefärbten Wassers eine Lösung von Kalk an, Kalkwasser, so zeigt sich in diesem keine Veränderung, so lange Sauerstoffgas durch dasselbe geht,

denn der Sauerstoff wirkt nicht auf Kalk. Sobald aber die Kohle anfängt zu glühen, trübt sich die Flüssigkeit, entsteht nämlich kohlensaurer Kalk der unlöslich ist, sich deshalb ausscheidet.

Die schweflige Säure, welche bei dem Verbrennen des Schwefels sich bildet, kann, wie gesagt, deshalb nicht gesehen werden, weil sie ein farbloses Gas ist, wie das Sauerstoffgas; ihre Entstehung lässt sich eben nur durch ihre Wirkung auf Lackmusfarbestoff veranschaulichen. Mit der Kohlensäure ist es eben so, auch sie ist ein farbloses Gas, das sich nur durch die Wirkung auf Lackmus und Kalkwasser erkennen lässt, und es leuchtet ein, dass man aus jeder Luft, worin sich Kohlensäure (Kohlensäuregas) befindet, die Kohlensäure durch Kalk entfernen kann.

Die bei dem Verbrennen des Phosphors entstehende Phosphorsäure ist nicht gasförmig, sondern ist ein starrer Körper; sie entzieht sich bei dem Versuche der Wahrnehmung, weil sie sich in dem Wasser auflöst, das in der Flasche vorhanden ist. Durch eine Abänderung des Versuchs lässt sich aber die Phosphorsäure sichtbar machen. Man stelle, wie es Fig. 21 zeigt, auf einen trockenen Porzellanteller ein kleines Porzellanschälchen oder einen Porzellanscherben, lege ein Stückchen abgetrockneten Phosphor darauf, entzünde denselben durch Berührung mit einem in der Spiritusflamme erhitzten Glasstabe oder Drahte und stelle dann eine hohe trockene Glasglocke auf den Teller. Die Verbrennung des Phosphors erfolgt hier in dem Sauerstoffgase der Luft der Glasglocke und wenn dieselbe beendet ist, sieht man die Phosphorsäure gleich Schneeflocken auf den Teller niederfallen. Hebt man dann die Glocke ab, so findet man auf dem Teller die lockere blendend weisse Phosphorsäure. Bringt man davon in Wasser, das durch Lackmus blau gefärbt worden, so zeigt sich sofort ihre Wirkung auf den Farbestoff. Trägt man mittelst eines Glasstabes eine grössere Menge der Säure in Wasser, so hört man ein Zischen gleich als ob ein glühendes Metall in Wasser getaucht wird; die Säure verbindet sich nämlich unter heftiger Erhitzung mit Wasser zu einem Hydrate. Die Säure hat eine so grosse Neigung sich mit Wasser zu verbinden, dass sie der Luft das Wasser entzieht; sie hält sich nur wenige Minuten trocken auf dem Teller, zerfliesst in der Feuchtigkeit der Luft.

Fig. 21.



Phosphor, Kohle, Schwefel sind allgemein als brennbare Körper gekannt, die Verbrennung derselben fällt daher nicht auf. Der folgende Versuch zeigt die flammende Verbrennung eines Metalls, zeigt die unter Flammenerscheinung vor sich gehende Vereinigung eines Metalls mit Sauerstoff. Man lege einen geräumigen Schmelztiegel, worin sich ohngefähr ein halbes Pfund des bekannten Metalls Zink befindet, mit dem Deckel bedeckt, schräg zwischen die Kohlen eines gut ziehenden, chemischen Ofens, wie ihn Fig. 23 zeigt, der aber die gewöhnlichere cylindrische Gestalt haben kann, und erhitze den Tiegel bis zu starkem Rothglühen. Nimmt man dann den Deckel weg, und schiebt man mit einem eisernen Spatel die auf dem Zinke befindliche Haut bei Seite, so fängt das Metall an mit blendend weisser Flamme zu brennen, und es bildet sich eine weisse, pulverige Sub-

stanz, das Zinkoxyd, das man leicht mit dem Spatel herausnehmen und auf einen Teller bringen kann. Wenn man auf diese Weise fortwährend das Oxyd von der Oberfläche des schmelzenden Metalls entfernt, so verwandelt sich dies, nach und nach, vollständig in Oxyd. Das Zinkoxyd ist eine Base; übergiesst man es mit Wasser, so löst es sich nicht, es ist darin unlöslich, giebt man aber dann Schwefelsäure hinzu, so löst es sich, so entsteht ein lösliches Salz, das schwefelsaure Zinkoxyd, das beim Verdampfen der Lösung in schönen Krystallen erhalten werden kann.

Ehe das chlorsaure Kali gekannt war und auch noch ehe das Salz Handelsartikel war, wurde Sauerstoffgas fast stets aus Braunstein dargestellt, dem schon oben Seite 133 erwähnten Minerale, das so eigenthümlich die Zersetzung des chlorsauren Kalis befördert, ohne selbst verändert zu werden. Der Braunstein findet sich an einigen Orten in beträchtlicher Menge und wird dann für technische Verwendungen bergmännisch gewonnen, in Deutschland z. B. am Harze (Ilfeld), in Thüringen (Ilmenau), im Grossherzogthume Hessen (Giessen). Die beste Sorte, kenntlich an der eisengrauen Farbe, der strahlig krystallinischen Structur und daran, dass sie sehr fein zerrieben ein graphitfarbenes (bleistiftfarbenes), nicht aber ein bräunliches Pulver giebt, ist Mangansuperoxyd: MnO_2, ist das Mineral, welches von den Mineralogen Pyrolusit genannt wird. Dieser Braunstein giebt beim Glühen Sauerstoff aus, aber nicht die ganze Menge, welche er enthält, sondern nur ein Drittheil seines Gehaltes; es hinterbleibt also nicht metallisches Mangan, sondern eine sauerstoffärmere Verbindung des Metalls mit Sauerstoff, das Manganoxydoxydul: MnO, Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 das auch beim heftigsten Glühen den Sauerstoff zurückhält.

Die Zersetzung wird auf folgende Weise deutlich:

$$3\,MnO_2 \left\{ \begin{array}{l} 6\,O \ldots \left\{ \begin{array}{l} 2\,O \;.\;.\; 2\,O \\ 4\,O \;. \end{array} \right. \\ 3\,Mn \;\;.\;\;. \end{array} \right. \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\} Mn_3O_4$$

oder

$$3\,MnO_2 \text{ geben } 2\,O \text{ und } Mn_3O_4, \text{ das ist } MnO, Mn_2O_3.$$

Um das Auftreten des Sauerstoffs beim Glühen des Braunsteins zu zeigen, kann der kleine Apparat dienen, welcher früher, Fig. 9, abgebil-

Fig. 22.

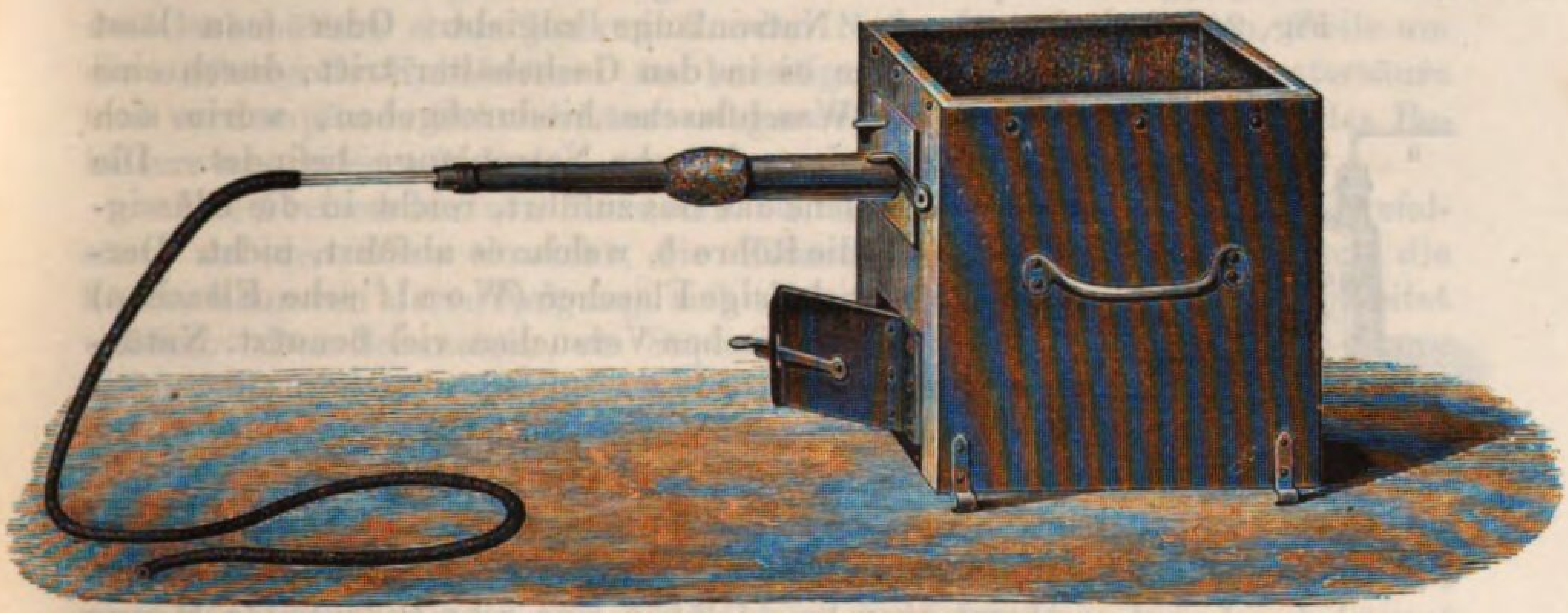


det ist, man bringt anstatt des Quecksilberoxyds körnig pulvrigen Braunstein in die Glasröhre. Um aber Sauerstoff aus dem Minerale darzustellen, muss man anstatt der Glasröhre eine eiserne Flasche anwenden, etwa von der Gestalt, wie sie Fig. 22 zeigt. In die Mündung der Flasche ist ein eisernes Rohr eingeschliffen, gewöhnlich ein Stück Flintenlauf, dessen hinteres Ende etwas konisch gefeilt wurde.

Man füllt die Flasche etwa zur Hälfte mit dem grobkörnig gepulverten Braunsteine, steckt das Rohr ein, befestigt es mit einem Kitte aus Lehm und legt nun die Flasche auf ein Paar Ziegelstücken, als Unterlage, auf

den Rost des vierseitigen Ofens aus Eisenblech, den Fig. 23 veranschaulicht. Die Wände dieses Ofens sind über dem Roste, also im Feuerraume

Fig. 23.



mit einer Thonmasse bekleidet, um das Durchbrennen des Blechs zu verhindern[1]). Fehlt es an einem solchen Ofen, so stellt man sich aus Ziegelsteinen eine passende Feuerung zusammen. Man umschliesst mit Ziegelsteinen, welche aufrecht auf die Längsseite zu stehen kommen, einen vierseitigen Raum, legt einen Rost auf und umgiebt auch diesen mit Ziegeln. In der Vorderseite der Feuerung lässt man eine Spalte für den Hals der Flasche. Natürlich kann auch jedes Feuerloch eines Heerdes dazu dienen. Als Heizmaterial werden Holzkohlen verwandt, denen man Coaks beimengen kann.

Beim Erhitzen der Flasche entweichen zuerst Wasserdampf und ein Gas, von welchem ein glimmender Holzspahn ausgelöscht wird (Kohlensäuregas, Stickstoffgas). Dies rührt davon her, dass der Braunstein des Handels stets etwas Wasser, mehr oder weniger von Kohlensäure-Salzen, geringe Mengen von Salpetersäure-Salzen, auch wohl organische Stoffe enthält. Man lässt das Gas entweichen, bis ein glimmender Spahn, welcher an die Oeffnung des Rohrs gehalten wird, sich entzündet und lebhaft brennt. Alsdann befestigt man in dem Rohre, mittelst eines durchbohrten Korkes, ein Glasrohr, verbindet mit diesem ein beliebiges Gasleitungsrohr, z. B. ein Kautschukrohr, und leitet das Gas in einen Gasbehälter oder, wenn es unmittelbar in Flaschen oder Cylindern aufgefangen werden soll, unter die Brücke einer pneumatischen Wanne. Wenn die Gasentwickelung aufhört, also die Operation zu Ende ist, muss man sogleich den Kork lüften oder das Gasleitungsrohr aus dem Wasser nehmen, damit nicht Wasser in die glühende Flasche zurücktrete, eine Vorsichtsmaassregel, die im Allgemeinen bei Gasentwickelungen zu beobachten ist. Der Rückstand in der Flasche, der geglühte Braunstein (Manganoxydoxydul), unterscheidet sich von dem ungeglühten Braunsteine sogleich durch seine bräunliche Farbe.

1) Thon in Wasser aufgeweicht, mit grobem Pulver aus feuerfesten, gebrannten Steinen (Chamotsteinen) und zerschnittenen Kälberhaaren oder zerschnittener Heede (Werg) zusammengeknetet und auf die befeuchteten Wände aufgetragen.

Das aus Braunstein erhaltene Sauerstoffgas ist nie völlig rein, sondern enthält stets einige Procente Stickstoffgas, auch Kohlensäuregas. Von dem letzteren lässt sich das Gas befreien, wenn man dem Wasser des Gasbehälters etwas Kalkmilch (Kalk mit Wasser gelöscht, und durch Wasser verdünnt) oder Natronlauge zugiebt. Oder man lässt das Gas, ehe es in den Gasbehälter tritt, durch eine sogenannte Waschflasche hindurchgehen, worin sich Kalkmilch oder schwache Natronlauge befindet. Die Röhre *a*, welche das Gas zuführt, reicht in die Flüssigkeit hinab; die Röhre *b*, welche es abführt, nicht. Dergleichen mehrhalsige Flaschen (Woulf'sche Flaschen) werden bei chemischen Versuchen viel benutzt. Natürlich genügt für vorliegenden Zweck schon eine zweihalsige Flasche.

Fig. 24.

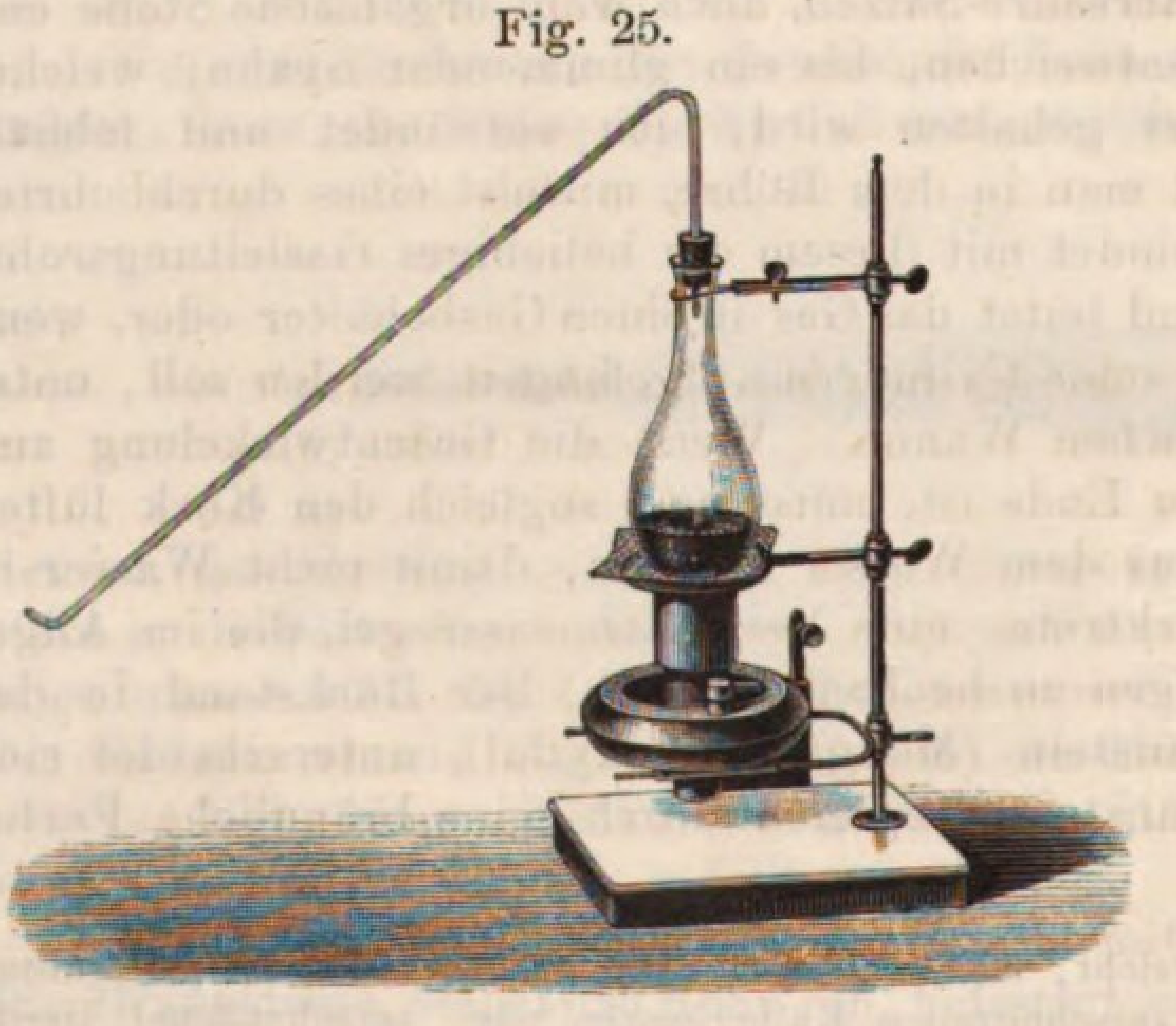


Die Ausbeute an Gas ist nach der Beschaffenheit des Materials verschieden, denn nicht aller Braunstein ist reines Mangansuperoxyd; man erhält aus 1 Kilo 40 bis 60 Liter Gas. Es kommt Braunstein im Handel vor, der äusserlich sehr gut erscheint, aber beim Glühen eine sehr bedeutende Menge Wasserdampf ausgiebt und nur später, bei sehr hoch gesteigerter Temperatur, eine geringe Menge von Sauerstoffgas. Man hüte sich vor diesem, er giebt ohngeachtet des unverdächtigen Aeussern fein gerieben ein bräunliches Pulver (Seite 150).

Dass der Braunstein beim Glühen nicht allen Sauerstoff entlässt, beweist, dass in demselben der Sauerstoff nicht sämmtlich mit gleicher Festigkeit an das Metall Mangan gebunden ist. Wäre dies der Fall, der Sauerstoff würde entweder ganz weggehen, wie bei dem Quecksilberoxyde, oder er würde ganz zurückgehalten werden. Der Braunstein steht in dieser Beziehung keineswegs allein da, es ist vielmehr eine fast allgemein geltende Regel, dass es in einer Verbindungsreihe zweier Körper stets eine Verbindung giebt, in welcher die Bestandtheile mit grosser Kraft zurückgehalten werden, während die anderen Verbindungen der Reihe, welche mehr von dem einen oder andern Bestandtheile enthalten, dies Mehr leichter entlassen.

Sauerstoff kann aus Braunstein auch auf ganz andere Weise als durch Glühen erhalten werden, nämlich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf denselben. Der in Fig. 25 abgebildete Apparat dient dazu. Der grob gepulverte Braunstein wird in dem Glasgefässe (Kolben) mit sogenannter englischer Schwefelsäure übergossen, so dass ein dünner Brei entsteht, ein Gasleitungsrohr wird aufgesetzt

Fig. 25.



und der Kolben auf einer Unterlage von Drahtnetz über der Spirituslampe befestigt. Beim Erhitzen beginnt die Entwickelung des Gases. Das Gas wird entweder unter die Brücke der pneumatischen Wanne oder in den Gasbehälter geleitet. Es ist auch hier zweckmässig, dem Wasser des Gasbehälters etwas Kalkmilch oder Natronlauge zuzusetzen, theils um die auftretende Kohlensäure zu beseitigen, theils um die Salpetersäure und verdampfende Schwefelsäure wegzunehmen, welche das Metall des Behälters angreifen würden.

Das Freiwerden von Sauerstoff aus dem Braunsteine, wenn Schwefelsäure auf denselben einwirkt, die Zersetzung des Braunsteins durch die Säure, kann von deren Neigung, sich mit einer Base zu vereinigen abgeleitet werden. Der Braunstein, ein Superoxyd: MnO_2, ist keine Base, die Säure kann sich daher mit ihm nicht verbinden; giebt aber das Superoxyd die Hälfte des Sauerstoffs ab, so entsteht die starke Base, Manganoxydul: MnO, mit welcher die Säure sich zu schwefelsaurem Manganoxydul verbinden kann. Das Bestreben der Säure, sich mit einer Base zu vereinigen, veranlasst nun die Zersetzung des Superoxyds (Seite 36). In Zeichen wird der Zersetzungsprocess wie folgt veranschaulicht:

$$MnO_2 \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben } MnO, SO_3 \text{ und } O \text{ und } HO.$$

Das Superoxyd giebt mit Schwefelsäure 18,3 Procent Sauerstoff, beim Glühen nur 12,2 Procent.

Auf ganz gleiche Weise lässt sich Sauerstoff aus dem Salze, welches rothes chromsaures Kali genannt wird, durch Schwefelsäure abscheiden. Man erhitzt in demselben Apparate 3 Thle. des zerriebenen Salzes mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure; es entweicht Sauerstoffgas in einem stetigen, leicht zu regulirenden Strome und es bleiben schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd zurück:

$$KaO, 2CrO_3 \text{ und } 4\,(HO, SO_3) \text{ geben } KaO, SO_3 \text{ und } Cr_2O_3, 3SO_3 \text{ und } 3\,O \text{ u. } 4\,HO.$$

Auch hier veranlasst die Neigung der Schwefelsäure, sich mit einer Base zu verbinden, dass aus der Chromsäure: CrO_3, die Hälfte Sauerstoff weggeht und eine Base, das Chromoxyd: Cr_2O_3 entsteht. Bei vollständiger Zersetzung erhält man etwa 16 Procent vom Gewichte des chromsauren Kalis an Sauerstoff. 30 Grammen des Salzes geben etwa $3^1/_2$ Liter Gas.

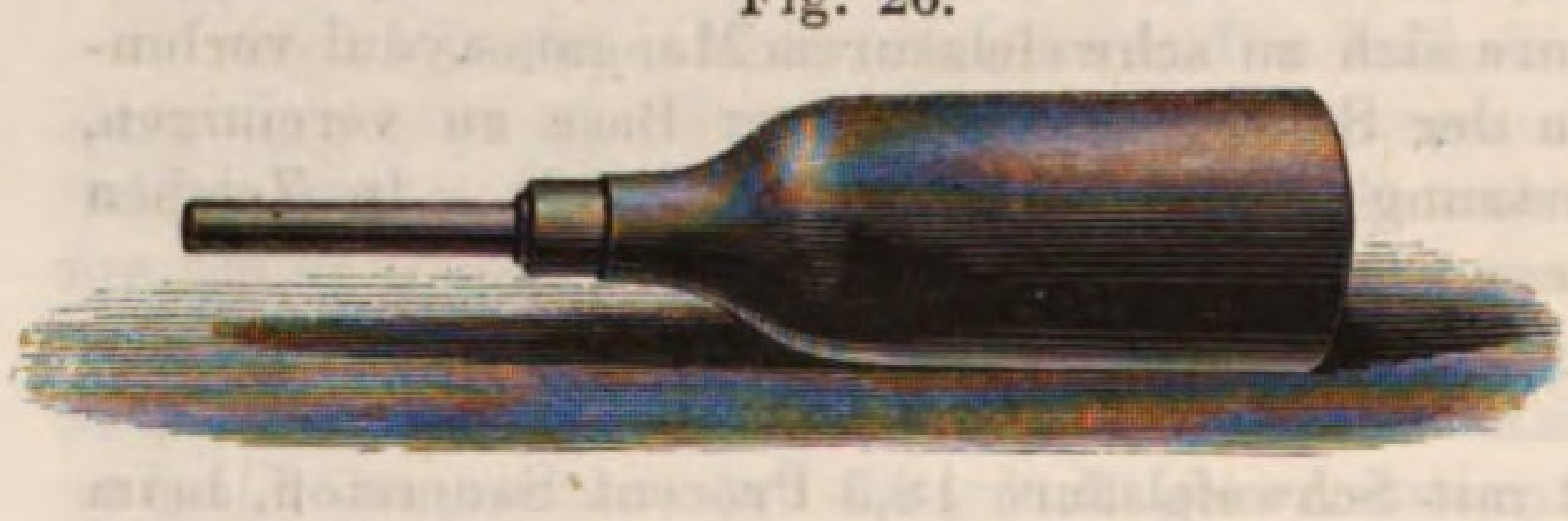
Für die Verwendung zum Bleichen wird in höchst bedeutender Menge ein Präparat fabrikmässig dargestellt, das in dem Handel unter dem Namen Chlorkalk oder Bleichkalk geht. Der Chlorkalk liefert bei mässiger Rothglühhitze reichlich Sauerstoffgas; 1 Kilo desselben 40 bis 50 Liter. Er enthält nämlich das Salz einer Säure des Chlors und dies Salz entlässt, wie das chlorsaure Kali, beim Glühen den Sauerstoff. Man mengt den Chlorkalk mit etwas gepulverten Kalk, um zugleich auftretendes Chlorgas zurückzuhalten, und bringt das Gemenge in die eiserne Flasche, welche zur Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein dient. Dem Wasser des Gasbehälters mischt man Kalkmilch zu oder man lässt das Gas eine Waschflasche passiren.

In den Laboratorien wird das Sauerstoffgas für die Zwecke des Che-

mikers jetzt fast ohne Ausnahme aus chlorsaurem Kali bereitet. Die Bereitungsweise ist eine sehr bequeme, da das Salz den Sauerstoff ausserordentlich leicht vollständig entlässt, wenn man es mit geglühtem Braunstein gemengt erhitzt. Die dabei auftretenden Spuren von Chlorgas sind durch Kalk oder Natron leicht zu beseitigen, übrigens ist das Gas vollkommen rein. Deville und Debray empfehlen die Darstellung aus Chlorkalk.

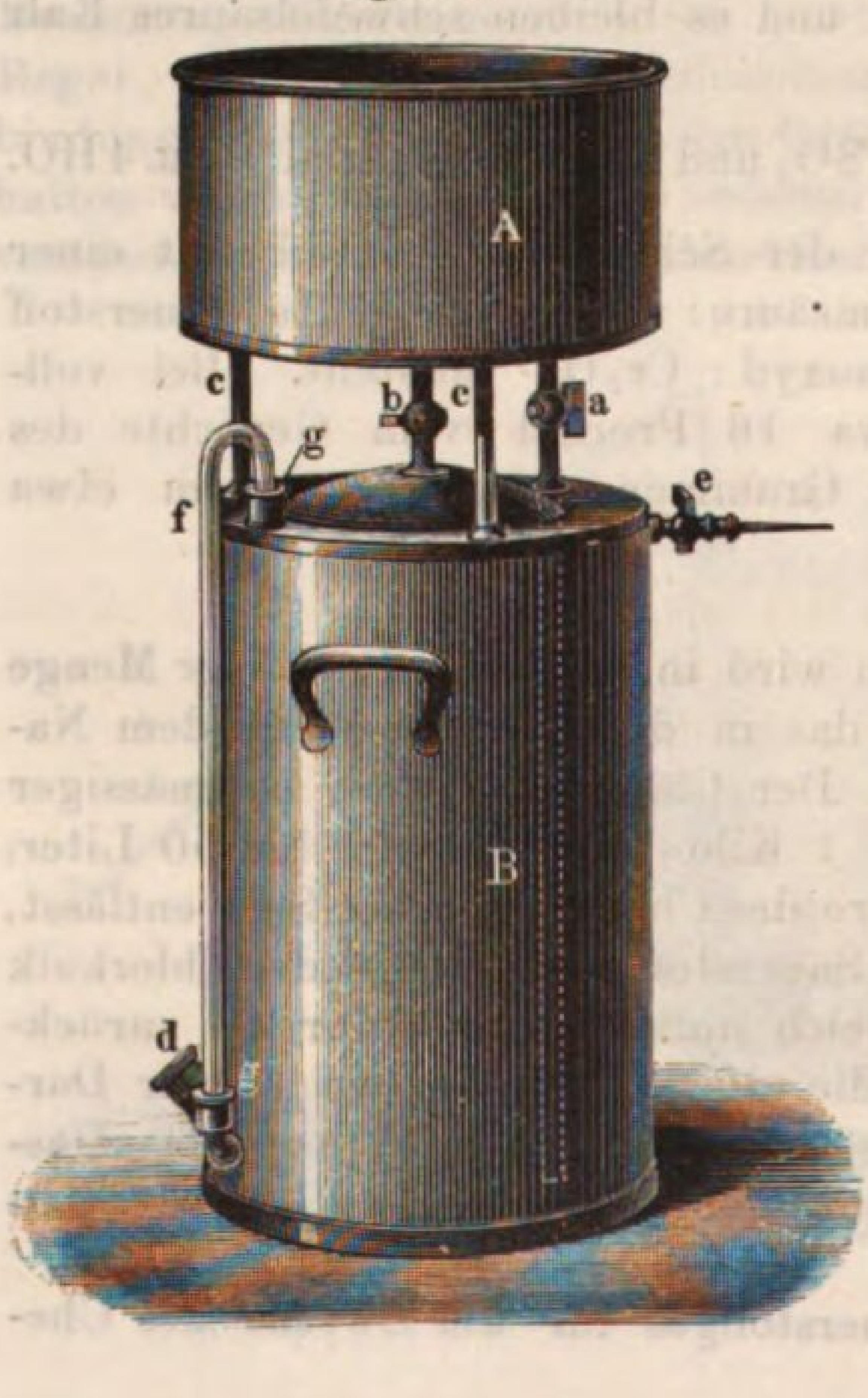
Auch zur Bereitung grösserer Mengen des Gases, für Zwecke, welche wir später kennen lernen werden, wendet man nicht selten jetzt das chlorsaure Kali an, ohngeachtet es aus Braunstein billiger erhalten werden kann, wenn geeignete Vorrichtungen dazu vorhanden sind. Die Zersetzung des mit geglühtem Braunsteine gemengten Salzes geschieht dann natürlich nicht in Glasretorten, sondern in eisernen Gefässen, z. B. in (dünnen) gusseisernen Flaschen, wie sie Fig. 26 zeigt. Sehr brauchbar sind auch die schmiedeeisernen Flaschen, in denen das Quecksilber versandt wird. Man erweitert die Mündung derselben durch Ausfeilen des Schraubengewindes und schleift einen weiten Flintenlauf ein. Vor engen Gasleitungsröhren hat man sich hier sehr zu hüten, da die Entwicklung des Sauerstoffgases eine höchst lebhafte ist. Dergleichen Flaschen dienen auch zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoff aus Braunstein.

Fig. 26.



Die Gasbehälter, welche man zur Aufbewahrung grösserer Mengen von Sauerstoffgas benutzt, gleichen im Principe völlig dem oben, S. 130, beschriebenen Behälter von Pepys (Fig. 27). Da man aber für alle Zwecke, wo grössere Mengen des Gases zur Verwendung kommen, stets nur eines Gasstromes bedarf, so fällt der obere Theil des Behälters, der Theil *A*, welcher als pneumatische Wanne dient, fort. Das Wasserrohr *a* kann mit einem Wasserreservoir in Verbindung gesetzt werden, das, je nach dem Drucke, unter welchem das Gas ausströmen soll, mehr oder weniger hoch steht. Das seitliche Rohr *c* fällt weg, da man das Gas durch das Rohr *b* ausströmen lässt, aus diesem Rohre dahin leitet, wo es verwandt werden soll. Der Behälter ist aus starkem Eisenblech angefertigt und durch einen Anstrich von Asphaltlack an den Fugen vollkommen gedichtet.

Fig. 27.



Um dem Wasserdrucke widerstehen zu können, müssen die beiden horizontalen Wände, die obere und untere Wand, durch Eisenstäbe mit einander verbunden sein. Ein Mannloch in der oberen Wand macht es möglich, in das Innere des Behälters zu gelangen und durch das Blech des Verschlusses lässt man die beiden Röhren *a* und *b* gehen. Nachdem der Behälter mit Wasser aus dem Reservoir gefüllt ist und die Hähne der beiden Röhren *a* und *b* geschlossen sind, wird die Verschraubung an *d* geöffnet und das gewaschene Gas eingeleitet. Der Wasserstandszeiger lässt den Betrag der Füllung erkennen. Ist dann *d* wieder geschlossen, so kann das Gas verwandt werden. Man öffnet den Hahn *a*, welcher Wasser aus dem Reservoir zuführt, und den Hahn *b* so weit, als es zur Erzielung eines hinreichend starken Gasstroms erforderlich ist [1]). Anstatt dieses Gasbehälters kann auch ein Gasbehälter dienen, der den Gasbehältern gleicht, welche zur Aufbewahrung von Leuchtgas dienen, nur muss dann dafür Sorge getragen werden, dass das Gas unter hinreichend starkem Drucke ausströmen kann. Auch in transportabeln Behältern aus luftdichtem Zeuge, sogenannten Gassäcken, wird das Gas, welches bald verbraucht werden soll, aufbewahrt.

Nach Deville und Debray giebt es Materialien zur Gewinnung von Sauerstoffgas, welche das Gas weit billiger liefern, als das chlorsaure Kali, ja selbst noch billiger, als der Braunstein. Die Anwendung dieser Materialien erfordert indess besondere Anlagen, sie sind deshalb nur mit Vortheil zu benutzen, wenn es sich um eine oft wiederholte Bereitung sehr bedeutender Mengen des Gases für technische Zwecke handelt. Es wird ausreichen, das Folgende darüber zu sagen, in Bezug auf das Specielle auf die Abhandlung von Deville und Debray [2]) zu verweisen, wo auch die Vorrichtungen zur Bereitung grosser Quantitäten von Sauerstoffgas aus Braunstein ausführlich beschrieben sind.

Schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol), vollkommen ausgetrocknet, zerfällt beim Glühen in Zinkoxyd, das zurückbleibt, in Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas, welche entweichen; ZnO, SO_3 geben ZnO und SO_2 und O. Man wendet zum Erhitzen des Salzes grosse Röhren (Retorten) aus feuerfestem Thon an. Das auftretende Gas lässt man durch ein Waschgefäss gehen, worin sich Wasser, Kalkmilch oder Natronlauge befinden, von denen das Schwefligsäuregas weggenommen wird. Was die Grösse des Waschgefässes betrifft, so mag bemerkt werden, dass 1 Liter Wasser etwa 50 Liter Schwefligsäuregas absorbirt. 1 Kilo ausgetrocknetes Salz liefert ohngefähr 68 Liter Sauerstoffgas.

Die concentrirte Schwefelsäure des Handels, welche wesentlich Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3, enthält, zerfällt bei Rothglühhitze ebenfalls und zwar in Wasser, Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas; HO, SO_3 geben HO und SO_2 und O. Man lässt die Säure in einem dünnen Strahle in eine irdene rothglühende Retorte fliessen, worin sich Ziegelsteine oder Stücke von metallischem Platin befinden. Das auftretende Gemenge von Wasserdampf, Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas passirt eine Röhre, welche durch kaltes Wasser gekühlt wird, in dieser verdichtet sich der Wasserdampf, dann wird

[1]) Etwas modificirt ist der von Deville u. Debray benutzte Gasbehälter: Ann. de chim. et de phys. T. LXI, p. 108. — [2]) Ebendas. T. LXI, p. 97, auch T. LVI, p. 375; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 50; siehe auch de Luca, ebendas. Bd. CLXII, S. 120.

aus ihm das Schwefligsäuregas entfernt, wie es vorhin gesagt worden. $2^1/_2$ Kilo Schwefelsäure geben etwa 250 Liter Sauerstoffgas.

Der Verbrennungsprocess, der Process der energischen chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit brennbaren Körpern, ist ein so wichtiger Process, weil er die Quelle von Wärme und Licht ist. Von allen chemischen Processen wird allein die Verbrennung in der Regel nicht ausgeführt, um die dabei entstehenden Producte, die entstehenden Sauerstoffverbindungen, zu benutzen, sondern um die Erscheinungen, von denen sie begleitet ist, die Wärme und das Licht, hervorzurufen und zu verwenden. Es ist deshalb gerechtfertigt, diesen wichtigen Process noch näher zu betrachten.

Das Vereinigungsstreben zwischen den brennbaren Körpern und Sauerstoff wird durch Erhitzen derselben sehr erhöht und zeigt sich in der Regel erst in höherer Temperatur. Um daher Verbrennung zu veranlassen, ist es gewöhnlich erforderlich, dass der brennbare Körper bis zu einem gewissen Grade erhitzt werde. Dies Erhitzen bis zu der Temperatur, bei welcher er verbrennt, wird das Anzünden genannt. Der Grad von Wärme, bis zu welchem man erhitzen muss, wenn sich der brennbare Körper entzünden soll, ist nach der Natur und Beschaffenheit der Körper sehr verschieden, liegt aber gewöhnlich weit unter der Temperatur, welche während der Verbrennung entsteht, so dass der brennbare Körper, wenn er einmal entzündet ist, sich heiss genug erhält, um fortzufahren zu verbrennen. Die bei dem Verbrennen von einem Theile des brennbaren Körpers freiwerdende Wärme reicht aus, um einen anderen Theil des Körpers hinreichend stark zu erhitzen, damit auch dieser verbrenne. Hierbei kann man den Unterschied zwischen blossem Glühen und wirklichem Verbrennen erkennen. Ein Ziegelstein, den man zum Glühen erhitzt hat, hört sehr bald auf zu glühen, wenn man ihn aus dem Feuer herausnimmt, in welchem man ihn erhitzt hat, er trägt nicht das Mittel in sich, sich auf der hohen Temperatur zu halten, und man findet ihn nach dem Abkühlen unverändert. Glühende Kohlen fahren unter günstigen Umständen fort zu glühen, wenn Sauerstoff, Luft, zutreten kann und verschwinden nach und nach.

Körper, welche nur wenig erhitzt zu werden brauchen, damit sie anfangen zu brennen, nennt man leicht entzündliche Körper; Körper, welche zur Entzündung eine hohe Temperatur erfordern, schwer entzündliche. Phosphor entzündet sich schon bei 60° C.; er fängt an zu brennen, wenn man ihn mit einem erwärmten Glasstabe berührt. Kohle muss weit stärker erhitzt werden, damit sie anfange zu verbrennen. Manche Körper entzünden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne dass man nöthig hat, sie anzuzünden; man nennt sie deshalb selbstentzündliche Körper. Eine Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff entzündet sich schon unter dem Gefrierpunkte des Wassers. Sehr feine Zertheilung eines brennbaren Körpers macht denselben bisweilen selbstentzündlich, weil die Berührungspunkte mit dem Sauerstoff durch die Zertheilung sehr vermehrt werden. Tröpfelt man z. B. eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier, so bleibt nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs der Phosphor so fein zertheilt zurück, dass er sich von selbst entzündet. Fein zertheilte Metalle und andere brennbare Körper verglimmen ebenfalls bisweilen von selbst (Pyrophore).

Wird einem angezündeten Körper die bei seiner Verbrennung frei-

werdende und zum Fortbrennen nothwendige Wärme entzogen, so muss derselbe verlöschen, ja selbst sehr brennbare Körper lassen sich nicht einmal entzünden, wenn sie sich auf sehr guten Wärmeleitern befinden. Eine glühende Kohle fährt fort zu brennen, wenn man sie auf Asche legt, sie erlischt, wenn sie auf ein Metallblech gelegt wird. Das gute Leitungsvermögen des Metalls entzieht der Kohle die zum dauernden Verbrennen erforderliche Wärme. Weingeist ist leicht am Dochte einer Spirituslampe zu entzünden, auch leicht zu entzünden, wenn er in einem dünnen metallenen Schälchen sich befindet; er kann nicht entzündet werden, wenn er auf eine kalte Metallplatte gegossen ist. Das aus einem Gasbrenner ausströmende Leuchtgas lässt sich weit über der Ausströmungsöffnung des Brenners entzünden, und die Verbrennung pflanzt sich bis zur Oeffnung des Brenners fort. Hält man aber ein Drahtnetz (feines Drahtgewebe), etwa einen Zoll hoch über die Oeffnung des Brenners, so dass der Gasstrom durch das Drahtgewebe hindurchgeht und zündet man nun das Gas über dem Gewebe an, so pflanzt sich die Verbrennung nicht unterhalb des Gewebes fort. Durch das metallische Gewebe wird nämlich die Flamme so weit abgekühlt, dass sie das Gas unterhalb des Gewebes nicht zu entzünden vermag (Davy's Sicherheitslampe). Es giebt also zwei Mittel, brennende Körper zum Verlöschen zu bringen, man muss ihnen entweder den zum Verbrennen erforderlichen Sauerstoff entziehen oder die zum Verbrennen nöthige Temperatur.

Bei der Verbrennung der Körper zeigt sich entweder eine Flamme, oder aber es zeigt sich keine Flamme, die Körper erglühen nur, sie verglimmen. Weingeist, Phosphor brennen mit Flamme, Kohle glüht, eben so der Eisendraht, wenn er verbrennt. Nur Gase und Dämpfe zeigen beim Verbrennen die Erscheinung, welche wir Flamme nennen; die Flamme ist nämlich eine brennende Gassäule oder Dampfsäule. Beim Verbrennen des angezündeten Phosphors wird der noch unverbrannte Phosphor durch die Hitze nach und nach in Dampf verwandelt; es steigt eine Dampfsäule auf, diese verbrennt, keineswegs der starre Phosphor. Nicht der flüssige Weingeist verbrennt in einer Spirituslampe, sondern der Weingeistdampf. Die Flamme des Holzes, der Kerzen, wird von dampfförmigen und gasförmigen Zersetzungsproducten gebildet. Nehmen brennbare Körper beim Verbrennen nicht Dampfgestalt an oder geben sie dabei keine gasförmigen Zersetzungsproducte, so erscheint das Verbrennen als Erglühen. Die nicht flüchtige, nicht verdampfbare Kohle glüht nur, sie verbrennt im starren Zustande.

Begreiflich kann ein Gasstrom oder eine Dampfsäule nur am äusseren Saume verbrennen, weil nur hier der Sauerstoff der Luft zutreten kann. Die Flamme ist daher keine massive Feuermasse, sondern sie ist hohl, wenn man so sagen darf, sie besteht aus einer brennenden Hülle, welche das unverbrannte Gas und resp. den unverbrannten Docht umschliesst. Der Docht einer einfachen Spirituslampe (man versehe für den Versuch die Lampe mit einem neuen Dochte) steht unverändert, unverbrannt, in der Flamme und bleibt unverändert. Ein Körper ist in einer Flamme vollkommen gegen Verbrennung geschützt.

Das Licht, was sich bei der Verbrennung zeigt, ist nur die Folge der hohen Temperatur, denn alle Körper leuchten, strahlen Licht aus, wie schon früher gesagt, wenn man sie hinreichend stark erhitzt. Aber die

Menge des Lichts ist nach der Natur der Körper für gleiche Temperaturen ungemein verschieden. Gase und Dämpfe leuchten kaum bemerkbar, wenn sie den höchsten Temperaturen ausgesetzt werden, während starre Körper dann mit dem blendendsten, weissesten Lichte leuchten. Dies rührt davon her, dass die starren Körper weit dichter als die Gase sind, im gleichen Volumen mehr wägbare Theile, also mehr leuchtende Punkte enthalten. Kohle enthält z. B. bei einer Temperatur von etwa 1000° C. ohngefähr 8000 mal soviel wägbare Masse in demselben Raume, als Luft, kann also 8000 mal stärker leuchten als diese. Es wird sich daher bei der Verbrennung nur dann starkes Licht zeigen, wenn der brennbare Körper oder das Verbrennungsproduct bei der Verbrennungstemperatur nicht vergasbar ist. Das Licht ist um so intensiver, je höher die Temperatur bei der Verbrennung, daher leuchtet auch ein starrer feuerbeständiger Körper, der in eine Wärmequelle gebracht wird, z. B. in eine Flamme, um so stärker, je höher die Temperatur, und daher beurtheilt man die Glühtemperaturen nach der Intensität des Lichts (Rothglühen — Weissglühen).

Weshalb die Verbrennungen in reinem Sauerstoffgase mit weit stärkerem Glanze erfolgen als in atmosphärischer Luft, ist leicht einzusehen. Die Temperatur ist bei der Verbrennung in Sauerstoff weit höher, theils weil die Verbrennung rascher erfolgt, also in derselben Zeit mehr Wärme entwickelt wird, theils weil die freiwerdende Wärme ausschliesslich zum Erhitzen des Verbrennungsproducts verwandt werden kann. Die atmosphärische Luft enthält, wie wir wissen, nur $^1/_5$ ihres Volumens Sauerstoffgas; ein und dasselbe Volumen eines brennenden Körpers ist also bei der Verbrennung in der Luft nur mit $^1/_5$ der Sauerstoffmenge in Berührung, mit welcher er bei der Verbrennung in Sauerstoffgas in Berührung ist, daher muss der Körper in letzterem rascher verbrennen. Bei der Verbrennung in der Luft hat die freiwerdende Wärme ausser dem Verbrennungsproducte auch die $^4/_5$ Stickstoffgas zu erhitzen, mit denen der Sauerstoff gemengt ist; die Wärme wird also auf eine grössere Masse vertheilt, die Temperatur kann nicht so hoch sein. Denn mit derselben Menge von Wärme, mit welcher man 1 Pfund eines Körpers auf 1000° C. erhitzen kann, kann man 5 Pfund des Körpers nur auf 200° C. erhitzen.

Die Theilnahme der atmosphärischen Luft an der Verbrennung giebt sich dadurch zu erkennen, dass man ein Feuer schwächen oder verlöschen kann, wenn man den Zutritt der Luft mässigt oder verhindert, und dass man es im Gegentheil beleben und verstärken kann, wenn man den Zutritt der Luft durch Blasen verstärkt. Am lebhaftesten brennt ein Feuer, am stärksten ist seine Hitze, wenn nicht weniger und nicht mehr Luft zutritt, als zur Verbrennung erforderlich ist. Tritt zuviel Luft zu, so wirkt der Ueberschuss nur abkühlend, denn er muss erhitzt werden, die Temperatur erniedrigt sich, die Verbrennung erfolgt dann so unvollständig, als wenn zu wenig Luft zugeleitet wird. Das Holz in einem Ofen brennt am lebhaftesten, wenn die kleine Zugthür geöffnet ist, beim Oeffnen der grossen Thür hört die lebhafte Verbrennung sogleich auf. Man erniedrigt im erforderlichen Falle die Temperatur eines Ofens weit rascher, indem man die grosse Thür des Ofens öffnet als indem man alle Zugöffnungen verschliesst.

Dass an der Verbrennung nicht die ganze atmosphäriche Luft Theil nimmt, lässt sich ebenfalls leicht zeigen. Man befestige in der Mitte eines tiefen Tellers ein etwa 6 bis 8 Zoll langes Stück Wachsstock, zünde es an,

stürze einen Glascylinder oder eine Glasglocke darüber, die man mit Natronlauge ausgeschwenkt hat (um die bei der Verbrennung der Kerze auftretende Kohlensäure wegzunehmen) und giesse Wasser auf den Teller, so dass die Luft des Cylinders resp. der Glocke von der äusseren Luft abgesperrt ist. Der Wachsstock wird nur kurze Zeit fortfahren zu brennen, dann verlöschen, und es wird bei erfolgender Abkühlung das Wasser im Cylinder in die Höhe steigen, die Stelle des verzehrten Sauerstoffs einnehmen. Die dann noch im Cylinder zurückbleibende Luft kann die Verbrennung nicht mehr unterhalten. Würde bei der Verbrennung die ganze Luft verbraucht, so müsste das Wasser nach beendeter Verbrennung des Wachsstockes den Cylinder ganz anfüllen.

Die gewöhnlichen Brennstoffe, die Heizmaterialien und Leuchtmaterialien, wie Holz, Kohlen, Torf, Oel, Wachs, Weingeist u. s. w., sind organische Substanzen und enthalten, wie alle organischen Substanzen, die brennbaren Elemente: Kohlenstoff und Wasserstoff, welche, wenn sie verbrennen, stets Kohlensäuregas und Wasserdampf als Verbrennungsproducte geben. Hält man eine trockene Glasglocke über eine Flamme (Gasflamme, Spiritusflamme), so beschlägt sie mit Thau, indem der Wasserdampf sich daran verdichtet, und nimmt man eine mit Kalkwasser ausgespühlte Glocke, so zeigt sich die Entstehung von kohlensaurem Kalk ganz deutlich (Seite 148). Die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte bilden mit dem ebenfalls heissen Stickstoffgase der zur Verbrennung verbrauchten Luft, den heissen Luftstrom, welcher von den brennenden Körpern aufsteigt und in Folge des stets neue Luft dem brennenden Körper zuströmt (Zug). Brennbare Substanzen, welche starre, nicht flüchtige Verbrennungsproducte geben, können nicht fortfahren zu brennen, weil das Verbrennungsproduct sehr bald die Substanzen bedeckt und so den Zutritt der Luft hindert. Kohle verbrennt vollständig, bis auf eine Spur Asche, weil die an ihrer Oberfläche entstehende Kohlensäure in die Luft entweicht; bis zum Brennen erhitztes Zink hört sehr bald auf zu brennen, weil es sich mit Zinkoxyd überzieht. Glühend gemachtes Eisen kann in der Luft nicht fortfahren zu brennen, weil die Schicht von entstehendem Oxyde den Zutritt der Luft zu dem Metalle hemmt; bringt man den glühenden Eisendraht oder Stahldraht in Sauerstoffgas, so brennt derselbe fort, wie wir gesehen haben; die Temperatur ist hier so hoch, dass das entstehende Oxyd abschmilzt.

Die Wärme, welche bei einer Verbrennung entwickelt wird, kann ihrer Quantität nach bestimmt werden. Man lässt sie zu diesem Zwecke auf kaltes Wasser wirken oder man verwendet sie um Wasser zu verdampfen und schätzt die Menge derselben nach der Menge des Wassers, welche erhitzt, oder nach der Menge des Dampfes, welche erzeugt werden kann. Man pflegt die Menge der auftretenden Wärme in Wärme-Einheiten (Calorien) anzugeben, und versteht unter einer Wärme-Einheit die Menge von Wärme, welche erforderlich ist, einen Gewichtstheil (in Deutschland gewöhnlich ein Pfund) Wasser um 1°C. zu erhitzen. Es ist dies eine Celsius'sche Wärme-Einheit; was eine Reaumur'sche oder Fahrenheit'sche ist, ergiebt sich von selbst.

Die Menge von Wärme, welche bei der Verbrennung eines Körpers auftritt, ist eben so constant, wie irgend eine von dessen Eigenschaften, und es bleibt die Menge dieselbe, mag die Verbrennung rasch oder lang-

sam, in Luft oder Sauerstoff erfolgen. Die Wärme ist bei der lebhaften Verbrennung auch nicht grösser, als wenn der brennbare Körper sich ohne Verbrennungserscheinung mit Sauerstoff verbindet, das heisst, als wenn er, wie man sagt, durch Sauerstoff oxydirt wird. Die Wärme, welche bei der Verbrennung von 1 Pfund Kohlenstoff des Holzes entwickelt wird, vermag 80,8 Pfund Wasser von 0° bis 100° C. zu erhitzen, beträgt also 8080 Wärme-Einheiten. Die Wärme, welche bei dem Verbrennen von 1 Pfund Wasserstoff frei wird, ist im Stande 344,62 Pfund Wasser von 0° bis 100° C. zu erhitzen, beträgt also 34462 Wärme-Einheiten (Favre und Silbermann). 1 Pfund Wasserstoff liefert daher bei der Verbrennung $4^1/_4$ mal so viel Wärme als 1 Pfund Kohlenstoff.

Das Auftreten von Wärme bei der Verbrennung, überhaupt bei der directen chemischen Vereinigung der Körper kann gegenwärtig nur als eine Thatsache hingestellt werden. Wollen wir eine Erklärung haben, so können wir sagen, dass die Wärme in den Körpern in einem gebundenen und latenten Zustande enthalten sei, dass jeder Körper eine Verbindung seiner eigenthümlichen Materie mit Wärme sei, welche letztere ganz oder in bestimmter Menge entlassen und ausgetrieben werde, wenn sich die Körper mit einander vereinigen. Wir nehmen hierbei an, dass die Wärme, wie die Körper, nicht die ihr eigenthümlichen Eigenschaften besitzt, wenn sie mit anderen Körpern verbunden ist, sondern nur dann, wenn sie frei ist. Wie der Sauerstoff alle seine Eigenschaften verliert, die er im freien Zustande besitzt, wenn er sich chemisch mit anderen Körpern verbindet, so verliert die Wärme ihre Eigenschaft, auf das Gefühl zu wirken, zu wärmen, die sie im freien Zustande besitzt, wenn sie sich innig, gleichsam chemisch mit den Körpern verbindet, und wie der Sauerstoff mit allen seinen Eigenschaften auftritt, sobald er aus einer Verbindung abgeschieden wird, so tritt auch die Wärme mit den Eigenschaften auf, welche sie im freien Zustande besitzt, sobald sie aus einer Verbindung abgeschieden wird. Nach dieser Ansicht mag man die Ausdrücke: Freiwerden, Entbindung, Entwickelung von Wärme bei dem Verbrennungsprocesse, gebrauchen.

Manche Körper, welche lebhaft verbrennen, wenn sie hinreichend stark erhitzt werden, können auch bei niederer Temperatur eine langsame Verbrennung erleiden, deren Producte dann verschieden sind von denen, welche bei der lebhaften Verbrennung entstehen. Phosphor z. B., der angezündet bei hinreichendem Zutritte von Luft mit starkem Glanze zu Phosphorsäure verbrennt, oxydirt sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwachem Leuchten. — Talg auf eine nicht bis zum sichtbaren Glühen erhitzte eiserne Platte gestrichen, erleidet Oxydation, welche von einer blassen, leckenden, nur im Dunkeln sichtbaren Flamme begleitet ist. Erhitzt man den Talg in einem kleinen eisernen Löffelchen, wie er zum Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas dient (Seite 135), bis er siedet und sich entzündet, und bläst man dann die Flamme aus, so geht doch noch eine langsame Verbrennung fort, bei welcher keine Flamme sichtbar ist, welche aber veranlasst, dass die lebhafte Verbrennung wieder eintritt, wenn der Löffel sogleich in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche gesenkt wird. Eine eben ausgeblasene Kerze entzündet sich aus demselben Grunde bisweilen wieder in Sauerstoffgas, wenn auch der Docht nicht mehr glimmt. — Wird eine Spirale von dünnem Platindraht glühend in

einen kleinen Kolben gesenkt, in den man einige Tropfen Aether oder erwärmten Weingeist gebracht hat, so oxydiren sich die mit atmosphärischer Luft gemengten Dämpfe dieser Substanzen auf der Oberfläche des Metalls und erhalten es rothglühend, ohne dass die Verbrennung von einer Flamme begleitet ist (Glühlämpchen).

Mangelhafter Zutritt von Luft ist oft ebenfalls Ursache von solchen, man kann sagen unvollkommenen Verbrennungen. Bei unzureichendem Zutritt von Luft verbrennt Phosphor selbst bei höherer Temperatur nicht mit stark leuchtender Flamme, sondern mit schwach leuchtender Flamme und es entsteht dabei nicht Phosphorsäure, sondern phosphorige Säure. — Unter dem lebhaft brennenden Saume der Flammen, da, wohin noch ein wenig Luft zu dringen vermag, findet ebenfalls solche unvollkommene Verbrennung statt.

Oxydationen können bisweilen hinreichend schnell erfolgen, um die auftretende Wärme bemerkbar werden zu lassen, aber doch nicht schnell genug, um von Lichterscheinung begleitet zu sein. Manche schwefelhaltigen Erze werden beim Liegen an der Luft unter bedeutender Erhitzung oxydirt; Düngerhaufen erhitzen sich stark in Folge der Oxydation der organischen Stoffe; weingeisthaltige Flüssigkeiten verwandeln sich unter Erhöhung der Temperatur in Essig.

Der Umstand, dass beim Verbrennen der gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien, bei dem Verbrennen von Holz, Oel u. s. w. gasförmige Verbrennungsproducte entstehen, welche in die Luft entweichen und der gewöhnlichen Beobachtung entgehen, musste in der frühesten Zeit zu der Ansicht leiten, dass bei der Verbrennung eine Vernichtung der wägbaren Substanz stattfinde. Man nahm einen Feuerstoff an, welcher die Körper bei der Verbrennung auflöse. Dieser Ansicht entspricht der jetzt noch sehr gebräuchliche Ausspruch, dass das Feuer das Holz u. s. w. verzehre. Später als man den bei der Verbrennung auftretenden neuen Körpern Aufmerksamkeit schenkte, hielt man dafür, dass diese Körper (Verbrennungsproducte) bei der Verbrennung aus den brennbaren Körpern abgeschieden würden, dass in allen brennbaren Körpern ein eigenthümliches verbrennliches Princip enthalten sei. So glaubte Boyle (1627 bis 1691), die bei dem Verbrennen des Schwefels entstehende Säure sei in dem Schwefel enthalten, und Becher (1635 bis 1682), welcher schon die Verkalkung der Metalle durch Erhitzen, als eine der Säuerung des Schwefels analoge Erscheinung betrachtete, nahm in den Metallen ein verbrennliches Princip, seine brennbare Erde, an. Stahl (1660 bis 1734) fasste die Veränderungen der Körper durch Feuer, der organischen wie der Metalle und aller, die überhaupt verbrennlich sind, als ein und dieselbe Erscheinung zusammen, und leitete die gemeinsame Eigenschaft (Verbrennlichkeit) von einem gemeinsamen Bestandtheile aller verbrennlichen Körper ab, den er Phlogiston nannte. Kohle, Schwefel, Phosphor, Metalle enthalten, nach Stahl, Phlogiston, und je anhaltender und heftiger ein Körper die Verbrennungserscheinungen zeigt, desto reicher ist er an Phlogiston. Austreiben des Phlogistons ist Verbrennung und lässt erkennen, welches die anderen Bestandtheile des Körpers sind. Im Schwefel und Phosphor glaubte Stahl daher eine Säure, in den Metallen kalkige Körper mit dem Phlogiston verbunden. Werden diese Säuren oder Metallkalke mit einem an Phlogiston reichen Körper, z. B. mit Kohle, erhitzt, so tritt

das Phlogiston von dem letzteren an die ersteren, es entsteht wieder die Verbindung der Säure des Schwefels oder Phosphors, oder des Metallkalkes mit Phlogiston; es entsteht wieder Schwefel, Phosphor oder ein regulinisches Metall. Das Phlogiston ist in Stahl's Lehre (phlogistische Theorie) eine hypothetische Substanz, aber eine solche, deren Existenz für so unzweifelhaft gehalten wird, dass zum Beweise die isolirte Darstellung derselben kaum nöthig erscheint (Kopp, Geschichte der Chemie. Bd. I., S. 150). Die Einwendungen, welche mehrere Chemiker gegen die Stahl'sche Verbrennungstheorie vorbrachten, und unter denen eine sehr begründete die war, dass die Metalle bei dem Verkalken, also bei dem Entweichen des Phlogistons, an Gewicht zunehmen, wurden entweder nicht beachtet oder durch ganz extravagante Annahmen beseitigt. Die Anhänger der Stahl'schen Theorie betrachteten entweder die Gewichtszunahme bei der Verkalkung, als eine, dem Verbrennungsprocesse an sich fremde, ihn zufällig in manchen Fällen begleitende Erscheinung, oder sie behaupteten, dass das Phlogiston von einem anderen Weltkörper mehr als von der Erde angezogen werde, dass es daher bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern diese leichter mache. Lavoisier (1743 bis 1794) bewies in dem letzten Viertheile des vorigen Jahrhunderts, dass bei der Verkalkung der Metalle, bei der Verbrennung überhaupt, sich ein gewisser Körper, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, mit dem verbrennlichen Körper verbindet und dass das Product der Verbrennung genau so viel wiegt, als das Gewicht der verbrannten Substanz und des bei der Verbrennung aufgenommenen luftförmigen Körpers zusammen. Er brachte Zinn in eine Retorte, verschloss dieselbe hermetisch, d. h. durch Zuschmelzen, und wog sie. Bei dem Erhitzen verwandelte sich das Zinn in Zinnkalk, ohne dass eine Gewichtsveränderung der Retorte sich zeigte. Beim Oeffnen der Retorte aber drang Luft ein und nun wog dieselbe mehr als zuvor, und es ergab sich ferner, dass das Gewicht des Zinns beim Verkalken genau um diesen Ueberschuss zugenommen hatte. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs erkannte Lavoisier bald, dass es dieser Stoff sei, welcher bei der Verkalkung, bei der Verbrennung überhaupt, sich mit den Metallen und den brennbaren Körpern verbindet und dass bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft der andere Bestandtheil der Luft (der Stickstoff) unverändert zurückbleibt.

Der Umstand, dass die atmosphärische Luft, welche in beliebiger Menge zu Gebote steht, freien Sauerstoff enthält und dass die bedeutende Menge von Stickstoff, womit der Sauerstoff in der Luft gemischt ist, der oxydirenden Wirkung desselben keinen Eintrag thut, macht es erklärlich, weshalb reiner Sauerstoff zu Oxydationsprocessen und zur Darstellung von Sauerstoffverbindungen so wenig benutzt wird. In den Laboratorien der Chemiker dient das Sauerstoffgas fast nur zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs der organischen Substanzen, behuf der Elementaranalyse derselben, und zu ähnlichen Verbrennungen, so wie um sehr hohe Temperaturen hervorzubringen. Es wurde oben, Seite 158, erläutert, weshalb bei der Verbrennung von brennbaren Körpern in Sauerstoffgas die Temperatur weit höher ist, als bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft; die Verbrennung erfolgt rascher und die freiwerdende Verbrennungswärme hat weit weniger Substanz zu erhitzen. Verbrennt man daher ein brenn-

bares Gas oder einen brennbaren Dampf durch Sauerstoffgas, so erhält man eine Flamme von ausserordentlicher Hitze, in welcher Körper schmelzen, die im Ofenfeuer nicht zum Schmelzen gebracht werden können und feuerbeständige Körper mit dem blendendsten Lichte leuchten. Es wird davon bei Wasserstoff die Rede sein.

Wäre es möglich, Sauerstoffgas sehr billig darzustellen, so würde die Verwendung desselben zum Hervorbringen sehr hoher Temperaturen eine weit ausgedehntere sein, als sie es bis jetzt ist; indess hat man in neuerer Zeit doch schon angefangen, das Gas beim Schmelzen von Platin zu benutzen. Für diesen Zweck haben eben Deville und Debray ausgedehnte Versuche über die vortheilhafteste Bereitung des Gases angestellt (Seite 155).

Es ist sehr zu beklagen, dass wir nicht im Stande sind, der Luft das Stickstoffgas zu entziehen, so dass Sauerstoffgas zurückbleibt; wir würden auf diese Weise das Sauerstoffgas am wohlfeilsten erhalten können, wenn die Entfernung des Stickstoffs leicht und billig zu beschaffen wäre. Auch auf indirecterem Wege das Sauerstoffgas der Luft zu erhalten, ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen. Es giebt zwar Körper, welche unter gewissen Umständen den Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, sich damit verbinden, und ihn unter andern Umständen wieder entlassen, aber sie sind aus dem einen oder anderen Grunde nicht anwendbar in der Praxis. Wir haben früher gesehen, dass Quecksilberoxyd in höherer Temperatur den Sauerstoff entlässt; da nun Quecksilber, wenn man es längere Zeit hindurch bei einer Temperatur von etwa 300° C. an der Luft erhitzt, Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sich in Oxyd verwandelt, so könnte man glauben, dass durch Erhitzen von Quecksilber, behufs der Umwandlung in Oxyd, und nachheriges Glühen des entstandenen Oxyds, Sauerstoff ausserordentlich billig zu erhalten sein würde. Dem ist indess nicht so; die Oxydation des Quecksilbers erfolgt äusserst langsam, viel zu langsam für die Brauchbarkeit des Verfahrens. — Besser schon steht es mit dem Oxyde des Metalls Barium, dem Baryt. Erhitzt man Baryt, in Stücken, in einer Röhre bis zum mässigen Rothglühen, indem man trockene Luft durch die Röhre leitet, so nimmt er mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in Superoxyd (aus BaO wird BaO_2). Unterbricht man dann den Luftstrom und erhitzt man die Röhre etwas stärker, so entlässt das Superoxyd den aufgenommenen Sauerstoff wieder und man erhält reines Sauerstoffgas, das in einem Gasbehälter aufgefangen werden kann. Wird hierauf, sobald die Sauerstoffentwickelung zu Ende, die Temperatur der Röhre etwas gemässigt und von Neuem Luft hindurch geleitet, so entsteht abermals Superoxyd, das wieder bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff liefert u. s. w. So vortrefflich sich das Verfahren auf dem Papiere ausnimmt, so hat es doch noch nicht practische Bedeutung erhalten, es stellen sich bei der Ausführung Hindernisse entgegen, der Baryt sintert bei der Operation zusammen, verliert mehr und mehr die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen. Es war Boussingault[1]), welcher den Baryt für den fraglichen Zweck empfahl.

Für manche Verwendungen des Sauerstoffs ist es nicht durchaus noth-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 480 u. Bd. LIII, S. 31; Vollständige Abhand. Ann. de chim. et de phys. T. XXXV, p. 5; Vergl. auch Deville u. Debray, ebenda. T. LXI, p. 120.

wendig, ganz reines Sauerstoffgas zu haben, genügt Sauerstoffgas dem noch Stickstoffgas beigemengt ist, genügt also, wenn man so sagen darf, eine Luft, welche sauerstoffreicher ist, als gewöhnliche Luft. So erhält man durch Glühen von salpetersaurem Baryt (BaO, NO_5) ein Gas, das ohngefähr aus $^2/_3$ Sauerstoffgas und $^1/_3$ Stickstoffgas besteht (Deville und Debray). — Ein Gemenge von 1 Thl. salpetersaurem Natron und 2 Thln. völlig trocknem Zinkoxyd liefert beim Glühen ein Gas, worin ohngefähr 60 Proc. Sauerstoffgas enthalten sind. Die Salpetersäure, welche gleichzeitig resultirt, nimmt man in einem Zwischengefässe durch den Glührückstand weg, der dadurch wieder brauchbar für die Operation wird (Webster, Pepper[1]).

Alle Oxydationen, resp. Verbrennungen, welche wir betrachtet haben, wurden entweder von reinem Sauerstoffgase oder von dem Sauerstoffgase der Luft veranlasst; es können aber Oxydationen noch auf ganz andere Weise bewerkstelligt werden. Manche Sauerstoffverbindungen treten nämlich unter geeigneten Umständen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder theilweis an oxydirbare Körper ab, oxydiren diese. Es sind die sauerstoffreichen und diejenigen Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff nicht festgebunden ist, wie Salpetersäure, Salpetersäure-Salze, Chlorsäure-Salze, die man häufig zu Oxydationen verwendet. Werden Zinn und Antimon mit Salpetersäure übergossen, so entstehen Zinnoxyd und Antimonoxyd, indem die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs an die Metalle abgiebt, und so werden die meisten Metalle durch diese Säure oxydirt (Oxydation auf nassem Wege). Eisen wird beim Schmelzen mit Salpeter (salpetersaurem Kali) zu Eisensäure oxydirt durch den Sauerstoff der Salpetersäure, und Manganoxyd und Chromoxyd werden auf gleiche Weise in die höheren Oxydationsstufen Mangansäure und Chromsäure umgewandelt.

Die Verbrennung von Kohle und Schwefel durch den gebundenen Sauerstoff der Salpetersäure lässt sich sehr gut auf folgende Weise zeigen. Man schmilzt in einem dünnen, kleinen Glaskolben etwas Salpeter über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, wie es Fig. 28 veranschaulicht, und wirft einige erbsengrosse Kügelchen von Kohle in denselben. War der schmelzende Salpeter hinreichend stark erhitzt, so fangen die Kügelchen sogleich an lebhaft zu erglühen, und weil sie in die Höhe geschleudert werden, sobald sie das schmelzende Salz berühren, so gerathen sie in eine äusserst rasche hüpfende Bewegung, welche es nöthig macht, auf den Glaskolben lose einen Kreidestöpsel zu stecken, damit die Kügelchen nicht herausgeschleudert werden. Wirft man anstatt der Kohlenkügelchen kleine Stückchen Schwefel auf den schmelzenden, hinreichend stark erhitzten Salpeter, so erfolgt die Verbrennung des Schwefels mit einem Glanze, der dem Glanze des in Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors wenig nachsteht (Böttger).

Fig. 28.

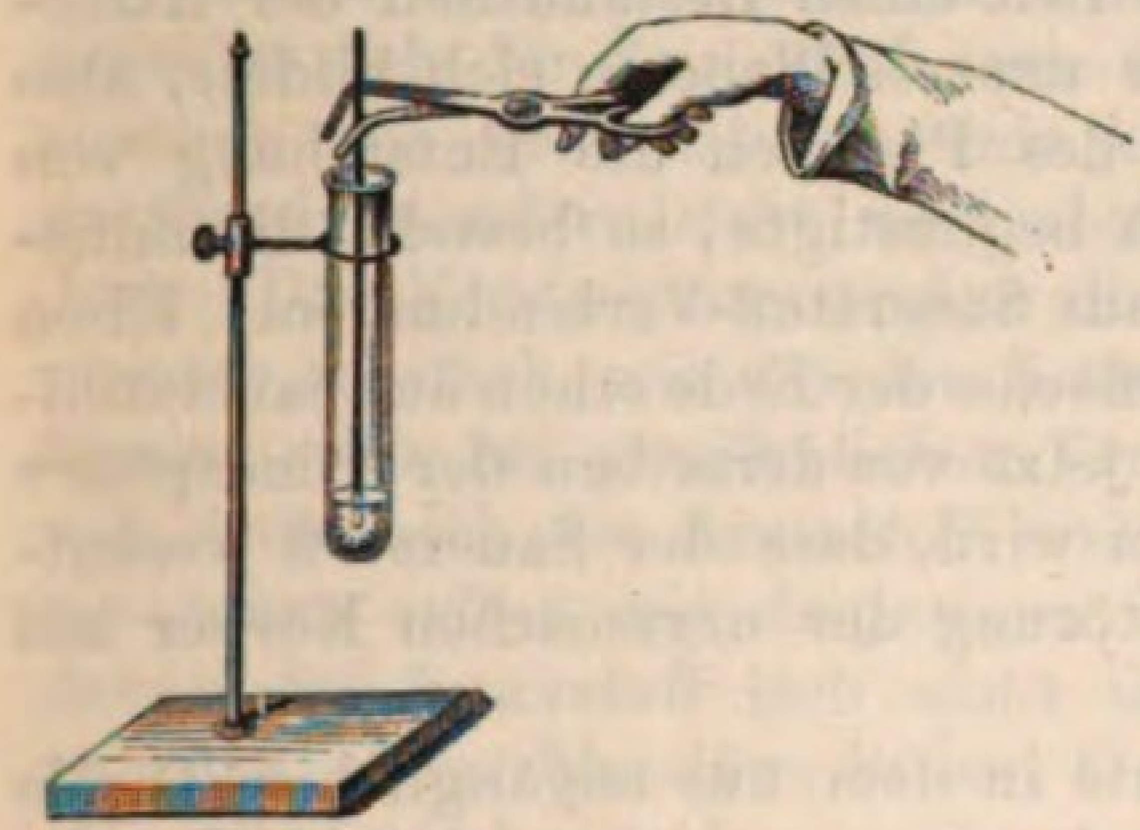


Selbst durch flüssige, sogenannte rothe, rauchende Salpetersäure kann Kohle verbrannt werden. Man giesst dazu etwa ein Loth der Säure in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, die mittelst einer Drahtklemme per-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 39.

pendicular gehalten wird, oder in ein Probirglas, und senkt eine federkieldicke Stange von Kohle (am besten die Sprengkohle der Chemiker oder einen aus Räucherkerzenmasse geformten Cylinder), welche man mit einer Zange gefasst und unten glühend gemacht hat, in diese ein, wie es Fig. 29 zeigt. Sobald die Kohle in die Dampf-Atmosphäre der Säure gelangt, geräth sie in lebhafteres Glühen, das sehr lebhaft wird, wenn man die Oberfläche der Säure damit berührt, und taucht man sie nach und nach in die Säure ein, so fährt sie auch dann noch fort, mit grossem Lichtglanze zu verbrennen. Sollte die Säure nicht hinreichend stark sein, so reicht oft gelindes Erwärmen hin, um sie wirksam zu machen (**Böttger**).

Fig. 29.



Eben so nothwendig, wie für den Verbrennungsprocess, ist das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft für den **Lebensprocess**. Die Existenz lebender Wesen ist an das Vorhandensein von Sauerstoff in der Luft geknüpft; das Sauerstoffgas wird bei dem Athmen fortwährend von den Lungen aus der atmosphärischen Luft aufgenommen. Schüttelt man das dunkle, aus einer Vene genommene Blut mit diesem Gase, so bekommt es eine schön hellrothe Farbe. Dieselbe Veränderung findet bei dem Athmen in dem Blute der lebenden Geschöpfe statt. Der absorbirte Sauerstoff veranlasst im Körper Oxydationsprocesse, es wird von ihm namentlich Kohlenstoff oxydirt. Das Oxydationsproduct, die Kohlensäure, wird ausgeathmet, wie sich an der Bildung von kohlensaurem Kalk erkennen lässt, wenn man die Luft aus den Lungen mittelst einer Glasröhre durch Kalkwasser bläst. Von diesen Oxydationen im Körper, welche, wie alle Oxydationen, von Wärmeentwickelung begleitet sind, rührt zum grössten Theile die thierische Wärme her.

Endlich ist das Sauerstoffgas der Luft auch Bedingung des **Verwesungsprocesses**. Das abfallende Laub der Bäume, die Ueberreste der Vegetation, die Excretionen der Thiere und Menschen, die Cadaver, was wird aus ihnen? wohin kommen sie? Sie verschwinden von der Oberfläche der Erde, indem sie **verwesen**. Das Verwesen der organischen Substanzen ist aber nichts anderes als die Oxydation, die langsame Verbrennung der oxydirbaren, der brennbaren Elemente derselben, namentlich des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Die Producte dieser Oxydation sind dieselben, welche sich bilden, wenn diese Substanzen lebhaft, unter Feuererscheinung, verbrennen, oder in dem thierischen Körper langsam durch den eingeathmeten Sauerstoff verbrannt werden, nämlich Kohlensäuregas und Wasserdampf, die in die atmosphärische Luft entweichen.

So entstehen denn bei den drei wichtigsten Processen, durch welche die organischen Körper eine völlige Zersetzung erleiden, nämlich bei der Verbrennung, bei dem Athmen und bei der Verwesung, genau dieselben Zersetzungsproducte, und aller Kohlenstoff der organischen Substanzen

kehrt in die Luft als Kohlensäure zurück, aus welcher er herstammt. Wir werden später, bei der atmosphärischen Luft, erfahren, dass die Pflanzen den Sauerstoff aus der Kohlensäure in Freiheit setzen, dass also die Luft nicht ärmer an Sauerstoff wird, ohngeachtet des enormen Verbrauchs an Sauerstoff bei den drei Oxydationsprocessen, und auch nicht reicher an Kohlensäure.

Da der Sauerstoff schon zu jener Zeit einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmachte, wo die starre Kruste unseres Planeten sich bildete, also zu der Zeit, wo die hohe Temperatur des Planeten die Entstehung von Sauerstoff-Verbindungen ausserordentlich begünstigte, so besteht die mineralische Oberfläche der Erde fast nur aus Sauerstoff-Verbindungen. Eben der Umstand, dass die mineralische Oberfläche der Erde schon aus Sauerstoff-Verbindungen besteht, ist Ursache, dass jetzt von derselben der Atmosphäre nur wenig oder kein Sauerstoff entzogen wird, dass der Sauerstoff wesentlich nur noch bei der Bildung und Zerstörung der organischen Körper auf der Erde in Anspruch genommen wird.

Weil nun aber die meisten Elemente in dem uns zugänglichen Theile der Erde als Sauerstoff-Verbindungen vorkommen, so ist es eine häufig gestellte Aufgabe, die Sauerstoff-Verbindungen zu zerlegen, um die Elemente abzuscheiden. Von grosser und allgemeiner Wichtigkeit ist diese Zerlegung bei den Sauerstoff-Verbindungen vieler Metalle, sie ist die hüttenmännische Gewinnnng vieler Metalle. Die Eisenerze, das Zinnerz, manche Kupfererze sind Oxyde der Metalle und das Ausschmelzen des Eisens, Zinns, Kupfers aus diesen Erzen besteht in dem Processe, durch welchen den Oxyden der Sauerstoff entzogen wird. Man nennt den Process Reductionsprocess und die Abscheidung der Metalle aus Oxyden **Reduction**. Es giebt zwei Körper, welche sich zur Sauerstoffentziehung vorzugsweise eignen, theils weil sie, wenigstens in hoher Temperatur, ein ausserordentlich kräftiges Vereinigungsstreben zu Sauerstoff haben, theils weil die Verbindungen, welche sie mit Sauerstoff bilden, gasförmig sind, also in die Luft entweichen, nicht bei den reducirten Elementen zurückbleiben. Kohle und Wasserstoff sind diese beiden Körper. Schmilzt man z. B. Zinnerz, das ist Zinnoxyd, mit Kohle, so entzieht der Kohlenstoff dem Oxyde den Sauerstoff, indem eine gasförmige Verbindung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs entsteht und das Zinn wird abgeschieden, wird aus dem Oxyde reducirt. Auf gleiche Weise wird aus den Eisenerzen das Eisen gewonnen. Erhitzt man Kupferoxyd in Wasserstoffgas, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, das bei der Temperatur als Wasserdampf weggeht und das Kupfer wird metallisch erhalten. Wir werden Gelegenheit haben zu sehen, wie sehr häufig solche Reductionen vorzunehmen sind. — Wird einer Sauerstoff-Verbindung der Sauerstoff nicht vollständig entzogen, sondern nur theilweis, so redet man von Desoxydation.

Activer Sauerstoff (polarisirter Sauerstoff, Ozon und Antozon). — Im Vergleich zu dem kräftigen Vereinigungsstreben, welches der Sauerstoff, den wir aus chlorsaurem Kali, aus Braunstein u. s. w. erhalten und der in der Luft vorkommt, bei höheren Temperaturen zeigt, erscheint dessen Vereinigungsstreben bei gewöhnlichen Temperaturen sehr gering. Die Metalle, welche sich begierig mit Sauerstoff verbinden, wenn sie erhitzt werden, wie Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, bleiben unverändert in Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, und die oberflächliche Oxydation, welche

sie in der Luft erleiden, wird durch gewisse Körper vermittelt, die neben Sauerstoff in der Luft enthalten sind. Die brennbaren Körper, so die organischen Körper, werden mit seltenen Ausnahmen erst in höherer Temperatur verbrannt, bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Sauerstoff nicht darauf.

Durch diese schwache Activität bei gewöhnlicher Temperatur unterscheidet sich der Sauerstoff, wie wir ihn kennen gelernt haben, sehr wesentlich von den anderen, mit kräftigem Vereinigungsstreben begabten, gasförmigen oder leicht vergasbaren Elementen, dem Chlor, Brom und Jod. Das Vereinigungsstreben dieser Elemente ist bei gewöhnlicher Temperatur so stark, wie das des Sauerstoffs in höherer Temperatur. Sie verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur begierig mit solchen Metallen, mit denen sich der Sauerstoff erst in erhöhter Temperatur verbindet, und sie gehen selbst mit denjenigen Metallen direct Verbindungen ein, mit denen der Sauerstoff sich nicht direct vereinigt, nämlich mit den sogenannten edlen Metallen, Silber, Gold, Platin. Sie wirken zersetzend auf alles Organische und vernichten, tödten alles Lebende. Jede Spur von Chlorgas, die in die Luft kommt, ist in sehr kurzer Zeit daraus verschwunden, weil das Chlor sogleich Verbindungen eingeht; Eisen, das in eine chlorhaltige Atmosphäre gebracht wird, nimmt sehr rasch das Chlor weg, indem es sich mit demselben verbindet.

Man erkennt, dass von der geringen Activität des Sauerstoffs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, die bestehenden Verhältnisse im Haushalte der Natur bedingt sind; es leuchtet ein, dass es auf der Erde nicht so sein könnte, wie es ist, wäre das Vereinigungsstreben des Sauerstoffs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur so stark, wie das des Chlors, Broms und Jods. Wir würden kein Metall auch nur einige Augenblicke mit glänzender metallischer Fläche an der Luft erhalten können, alles Oxydirbare würde oxydirt werden und die Existenz lebender Wesen, der Pflanzen und Thiere, würde unmöglich sein.

Es giebt nun aber auch Sauerstoff, dessen Eigenschaften von den Eigenschaften des gewöhnlichen Sauerstoffs ganz abweichen, der nicht geruchlos ist, wie dieser, sondern der als ein riechendes Gas auftritt, dessen Vereinigungsstreben dem des Chlors, Broms und Jods nicht nachsteht. Der Sauerstoff ist nämlich ein interessantes Beispiel davon, dass ein Element in verschiedenen Zuständen aufzutreten vermag. In der Einleitung, Seite 84, wo von den allotropischen Zuständen der Elemente die Rede war, wurde dies schon angedeutet. Es hat nicht wenig Mühe gekostet, die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das, was wir jetzt als Sauerstoff in verschiedenen Zuständen betrachten, nicht verschiedene Körper seien, so verschieden sind die Eigenschaften in den verschiedenen Zuständen.

Der gewöhnliche oder geruchlose Sauerstoff wird inactiver Sauerstoff genannt, im Gegensatze zu dem riechenden Sauerstoffe, dem activen Sauerstoffe. Von dem letzteren giebt es nun aber zwei Arten, deren Geruch, obgleich sehr ähnlich, doch nicht ganz gleich ist und deren Wirkung beim Einathmen verschieden ist. Natürlich wirken beide Arten auf oxydirbare Körper oxydirend, aber, abgesehen davon, dass die eine Art im Allgemeinen energischer wirkt, bilden sie gewissermaassen Gegensätze zu einander, verhalten sie sich gegeneinander wie positive und negative Elektricität.

Keine der beiden Arten des activen Sauerstoffs ist bis jetzt frei von

inactivem Sauerstoffe zu erhalten gewesen; man kennt sie vielmehr nur als verhältnissmässig äusserst geringe Beimengung zu inactivem Sauerstoffe. Sie treten meistens gemeinschaftlich auf; erst in neuerer Zeit hat man Wege gefunden, auf denen die eine Art ohne die andere erhalten wird. Die Aehnlichkeit, welche beide Arten in vieler Hinsicht zeigen, ist so gross, dass beide früher nicht von einander unterschieden wurden, dass man nur von einer Art des activen Sauerstoffs redete, selbst dann auch noch, als die eine Art frei von der anderen erhalten worden war. Durch Schlüsse erst wurde Schönbein, der Entdecker des activen Sauerstoffs und der dem Gegenstande seine ganze Thätigkeit widmet, darauf geführt, dass es zwei verschiedene Arten von activem Sauerstoffe geben müsse.

Die Geschichte des activen Sauerstoffs ist von dem grössten Interesse. Es war seit langer Zeit bekannt, dass sich in einem Zimmer, worin eine kräftige Elektrisirmaschine thätig ist, ein eigenthümlicher Geruch verbreitet, den man gewöhnlich als einen phosphorischen Geruch bezeichnet, und dass derselbe Geruch in Räumen wahrgenommen wird, durch welche der Blitz ging. Schönbein machte im Jahre 1840 darauf aufmerksam, dass unter gewissen Umständen derselbe Geruch zum Vorschein kommt, wenn man reines Wasser oder besser Wasser, dem $^1/_6$ bis $^1/_5$ Schwefelsäure zugesetzt ist, durch eine kräftige galvanische Batterie zerlegt, z. B. eine Bunsen'sche oder Grove'sche Batterie. Wird nämlich das Ende des positiven Pols von Gold oder Platin gebildet, so hat das an diesem Pole auftretende Sauerstoffgas diesen Geruch und behält ihn, wenn auch die Elektrolyse (Zersetzung) des Wassers aufhört.

Schönbein fand nun auch, dass derselbe Geruch sich zeigt, wenn befeuchteter Phosphor auf atmosphärische Luft einwirkt. Bringt man in eine geräumige, atmosphärische Luft enthaltende Flasche, eine Stange Phosphor und so viel Wasser von ohngefähr 30° C., dass sich der Phosphor zum Theil unter dem Wasser, zum Theil über demselben, in der Luft befindet, so steigt sofort eine Nebelsäule vom Phosphor auf, und wenn man die Flasche bewegt, um immer einen Theil des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen, das entstehende Oxydationsproduct, die phosphorige Säure abzuspühlen, so verschwindet der knoblauchartige Phosphorgeruch, welcher anfangs zu bemerken ist, sehr bald und der erwähnte charakteristische Geruch kommt zum Vorschein.

Schönbein untersuchte nun das Verhalten des durch Elektrolyse gewonnenen riechenden Sauerstoffgases, so wie der durch Einwirkung von Phosphor riechend gewordenen Luft und fand sie in hohem Grade bemerkenswerth. Die chemischen Wirkungen derselben zeigten sich als eben so energische wie die des Chlors; es wird später davon die Rede sein, nur das mag schon hier angeführt werden, dass die riechenden Gase aus Jodkalium Jod frei machen, wie es Chlor thut, dass sie Farbestoffe zerstören, bleichend wirken, und dass diese Wirkungen als Erkennungsmittel des, den Geruch bedingenden Stoffs benutzt werden können, wenn der Geruch sich nicht deutlich wahrnehmen lässt. Freies Jod hat die Eigenschaft, Stärkekleister blau zu färben; giebt man daher zu dünnem Stärkekleister ein wenig Jodkalium und bestreicht man mit demselben Papierstreifen, so werden diese blau gefärbt, wenn man sie feucht in die riechenden Gase hält. Bringt man sehr verdünnte Indigolösung in die riechenden Gase und schüttelt sie damit, so wird sie entfärbt.

Es war nun die Frage, wodurch wird der Geruch des fraglichen Sauerstoffgases, der fraglichen Luft bedingt? In Rücksicht darauf, dass der riechende Stoff bei der Zersetzung des Wassers durch Elektrolyse, nur am positiven Pole auftritt, dass nur der hier ausgeschiedene Sauerstoff den Geruch zeigt, nicht der am negativen Pole ausgeschiedene Wasserstoff, in Rücksicht ferner, dass die Wirkungen des riechenden Princips den Wirkungen des Chlors und Broms gleichen, und dass der Geruch im Allgemeinen durch alle Körper zum Verschwinden gebracht werden kann, welche freies Chlor und Brom zu beseitigen im Stande sind, z. B. durch organische Substanzen, durch Schwefelwasserstoff, durch Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, überhaupt durch leicht oxydirbare Körper, hielt Schönbein den riechenden Stoff für ein bis dahin unbekanntes Element, das er Ozon nannte. Da es ihm nicht gelang, reines Sauerstoffgas durch Phosphor riechend zu machen, also Ozon aus diesem zu gewinnen, sondern nur aus atmosphärischer Luft, aus dem Gemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, so hielt er den Stickstoff für die wahrscheinliche Quelle des Ozons, so glaubte er, dass der Stickstoff kein einfacher Körper sei, sondern eine Verbindung von Ozon und Wasserstoff. Das Auftreten von Ozon bei der Zersetzung des Wassers kam dann auf Rechnung eines Gehalts des Wassers an Luft; luftfreies Wasser konnte danach kein Ozon geben.

Spätere Untersuchungen, theils von Schönbein selbst, theils von de la Rive, Marignac, Williamson und Anderen angestellt, führten zu der Ansicht, das Ozon sei eine dem Wasserstoffsuperoxyde im chemischen Verhalten ähnliche, damit aber nicht identische, höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs. Schönbein erkannte nämlich, dass ozonhaltige Luft, wenn sie durch eine erhitzte Glasröhre geleitet wird, den Geruch nach Ozon gänzlich verliert und schloss daraus auf eine Zersetzung des Ozons in hoher Temperatur. Ferner ergab sich ihm, dass Phosphor in völlig trockener atmosphärischer Luft kein Ozon zu entwickeln im Stande ist, was für die Nothwendigkeit des Vorhandenseins von Feuchtigkeit spricht, und endlich fand er, dass Phosphor in einem Gemenge von 4 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und bei einer Temperatur von 28^0 bis 30^0C. eben so reichliche Mengen von Ozon zu erzeugen vermag, als in einer stickstoffgashaltigen Luft, was gegen die Entstehung aus Stickstoffgas spricht. De la Rive und Marignac unterwarfen reines, mit reiner Schwefelsäure vermischtes, völlig luftfreies, also stickstoffgasfreies Wasser, der Elektrolyse und nahmen dabei ein fortdauerndes Auftreten von Ozon wahr, ein Beweis, dass dasselbe nicht aus Stickstoff entsteht. Marignac liess ozonisirte Luft auf fein zertheiltes metallisches Silber einwirken; er erhielt dabei nur eine Verbindung von Silber und Sauerstoff, und wurde Jodkalium der Einwirkung von ozonhaltiger Luft so lange unterworfen, bis alles Salz zersetzt war, so fand sich in der Flüssigkeit wesentlich nur jodsaures Kali. Eben so gelang es diesem Chemiker, wie es Schönbein gelang, Ozon durch Phosphor entstehen zu lassen in Gemengen aus Sauerstoffgas und Kohlensäuregas, oder aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, aber in reinem Sauerstoffgase, Stickstoffgase, Wasserstoffgase, Kohlensäuregase konnte Ozonbildung nie wahrgenommen werden. Fügt man nun noch hinzu, dass Williamson Wasser erhielt, als er ausgetrocknete ozonisirte Luft über erhitztes

Kupferoxyd gehen liess, so schien kein Zweifel mehr, dass, wie schon gesagt, das Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei. Das Auftreten des Ozons bei der Elektrolyse des Wassers erklärte sich nun leicht; man sagte, ein Theil des am positiven Pole freiwerdenden Sauerstoffs verbindet sich bei niederer Temperatur — denn diese ist erforderlich — mit dem Wasser, die so entstandene höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs dunstet in dem übrigen Sauerstoffe ab und ertheilt dem Gase den eigenthümlichen Geruch. Auf welche Weise der Phosphor die Entstehung des Ozons veranlasste, blieb dunkel.

Marignac hatte, in Folge seiner eben angeführten Versuche, vermuthungsweise ausgesprochen, das Ozon möge nichts Anderes sein, als Sauerstoff in einem anderen als dem gewöhnlichen Zustande. Weitere Versuche von de la Rive erhoben die Vermuthung zur Gewissheit. De la Rive leitete vollkommen trockenes und reines, aus chlorsaurem Kali entwickeltes Sauerstoffgas, in einem langsamen Strome durch eine enge, nur etwa eine Linie weite Glasröhre, in welche zwei Platindrähte so eingeschmolzen waren, dass elektrische Funken überspringen konnten, und es zeigte sich, dass das Sauerstoffgas von den durchgehenden Funken ozonisirt wurde, dass aber die Ozonbildung sogleich aufhörte, wenn das Durchschlagen der Funken aufhörte. Dieser entscheidende Versuch, bei welchem Stickstoff und Feuchtigkeit ganz ausgeschlossen sind, wurde mit demselben Resultate von Anderen wiederholt, und es stand nun als erwiesen da, dass der gewöhnliche Sauerstoff durch Elektrisiren in einen anderen Zustand übergeht. Das Ozon wurde nun elektrisirter, erregter oder activer Sauerstoff genannt.

Zu den Chemikern, welche bestätigten, dass vollkommen trockener Sauerstoffgas nach dem Elektrisiren den Ozongeruch zeigt, gehörte auch Baumert. Da er aber in dem durch Elektrolyse erhaltenen riechenden Sauerstoffe einen Gehalt an Wasserstoff glaubte nachgewiesen zu haben und deshalb das Ozon für eine Oxydationsstufe des Wasserstoffs, für HO_3 nahm, so zog er den Schluss, dass in dem elektrisirten Sauerstoffe kein Ozon enthalten sei, dass der elektrisirte Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Feuchtigkeit, also auch in der Nase, die Entstehung von Ozon, des riechenden Körpers, veranlasse. Nach ihm wird der Sauerstoff durch den elektrischen Funken in einen allotropischen Zustand übergeführt, in welchem er bei gewöhnlicher Temperatur ein stärkeres Vereinigungsstreben besitzt, als Chlor. Kommt elektrisirter Sauerstoff mit feuchter Luft zusammen, so oxydirt er das Wasser zu HO_3, das ist zu Ozon, welches sich durch den Geruch und seine Wirkungen zu erkennen giebt. Bei der Elektrolyse des Wassers wird ebenfalls ein kleiner Theil des Sauerstoffs activ und veranlasst so das Auftreten des Ozons.

Der Versuch, auf welchen Baumert die Ansicht stützte, das Ozon sei eine Oxydationsstufe des Wasserstoffs, war folgender. Er liess das durch Elektrolyse erhaltene, riechende Sauerstoffgas, nachdem es höchst sorgfältig getrocknet worden, durch eine enge Glasröhre gehen, die im Innern mit einem hauchartigen Anfluge von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war, einer Substanz, welche begierig jede Spur von Feuchtigkeit aufnimmt und dadurch zerfliesst. Der Anflug blieb unverändert, so lange die Röhre nicht erhitzt wurde, als dies aber geschah und so das Ozon zerstört wurde, zerfloss der Anflug jenseits der erhitzten Stelle. Nach Baumert's Mei-

nung war HO_3 beim Erhitzen zerfallen in HO (Wasser) und 2 O. Gegen den Versuch trat Andrews auf, später auch Houzeau, Beide erklärten das Ozon für activen Sauerstoff; berücksichtigt man nun noch, dass neuerlichst Soret ebenfalls kein Wasser aus ozonhaltigem Sauerstoff erhielt, auf dem Wege, auf welchem es Baumert erhalten hatte, so scheint die Ansicht, das Ozon sei HO_3, hinreichend widerlegt.

Von hohem Interesse war die Entdeckung Houzeau's, dass der Sauerstoff, welcher aus Bariumsuperoxyd, BaO_2, durch concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird (BaO_2 und HO, SO_3 geben O und HO und BaO, SO_3), einen starken Geruch hat und im hohen Grade die Eigenschaften von activem Sauerstoff besitzt. Die Sache schien nun vollkommen aufgeklärt zu sein, man sagte: der aus einer Verbindung abgeschiedene Sauerstoff tritt stets activ auf, wenn die Abscheidung bei niederer Temperatur erfolgt, er kann aber nie activ auftreten, wenn die Abscheidung bei höherer Temperatur stattfindet, weil ja bekanntlich activer Sauerstoff durch Erhitzen inactiv wird. Deshalb wird bei den üblichen Darstellungsweisen von Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali, Braunstein u. s. w., stets inactiver Sauerstoff erhalten. Wie Houzeau durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd, erhielten dann auch Schönbein und Böttger riechenden activen Sauerstoff, jener durch Einwirkung der Säure auf Silbersuperoxyd, dieser auf übermangansaures Kali.

Schon vor Houzeau's Entdeckung hatten Schönbein's weitere Versuche ergeben, dass der Sauerstoff der Luft nicht allein durch Elektrisiren und bei der langsamen Oxydation des Phosphors ozonisirt werde, sondern dass die Ozonisation wahrscheinlich bei allen Oxydationen erfolge. Er nahm an, dass der gewöhnliche Sauerstoff bei niederen Temperaturen nicht oxydirend wirken könne, dass der Oxydation stets erst die Ozonisirung vorangehe, dass das frei bleibende Ozon der Rest von dem nicht verbrauchten Ozon sei. Es wurde von ihm erkannt, dass kleine, aber doch sehr verschiedene Mengen von Ozon in der Atmosphäre vorkommen, als Folge der langsamen Oxydationen, welche in der Atmosphäre stattfinden, und es war nun vielfach die Rede von der Wirkung, welche der Ozongehalt der Atmosphäre auf den Gesundheitszustand ausübe. Man brachte z. B. den von Zeit zu Zeit allgemeiner auftretenden entzündlichen Zustand der Schleimhäute der Respirationsorgane (Katarrh) auf Rechnung von reichlicher vorhandenem Ozon.

Schönbein fand ferner, dass Quecksilber durch blosse Berührung und Terpentinöl unter Mitwirkung von Licht den Sauerstoff zu erregen vermögen. Als er nämlich in einer geräumigen, Sauerstoff oder Luft enthaltenden Flasche, Quecksilber mit etwas Wasser und ein wenig Indigolösung lebhaft schüttelte, wurde der Farbestoff so zerstört, als ob das Gas oder die Luft ozonisirt wäre. Terpentinöl, welches er in einer nur theilweis damit gefüllten Flasche längere Zeit hindurch, unter häufigem Schütteln und Oeffnen des Stöpsels, der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzte, absorbirte eine sehr bedeutende Menge von Sauerstoff, und dieser Sauerstoff zeigte sich höchst activ, zerstörte Indigo, wirkte überhaupt kräftig oxydirend, verhielt sich wie eine Sauerstoffverbindung, worin der Sauerstoff sehr lose gebunden ist und die ihn deshalb leicht an oxydirbare Körper abgiebt. Es war nun erklärt, weshalb die Körke der Flaschen, welche

Terpentinöl enthalten (auch Citronenöl), mit der Zeit gebleicht und zerfressen werden.

Der Umstand, dass metallisches Silber, Bleioxyd und Manganoxydul von ozonisirter Luft in Superoxyde verwandelt werden und dass die Superoxyde von Silber, Blei und Mangan, so wie überhaupt die Sauerstoffverbindungen, welche leicht einen Theil Sauerstoff an oxydirbare Körper abgeben, im Allgemeinen wie Ozon-Sauerstoff wirken, führte Schönbein dahin, anzunehmen, dass in diesen Verbindungen ein Theil des Sauerstoffs in activem Zustande vorhanden sei. Er betrachtete Bleisuperoxyd als eine Verbindung von Bleioxyd mit activem Sauerstoff, als $PbO + \mathring{O}$ ($\mathring{O}$ = activer Sauerstoff), Chromsäure als $CrO_{1\frac{1}{2}} + \mathring{O}_{1\frac{1}{2}}$, Wasserstoffsuperoxyd als $HO + \mathring{O}$, Salpetersäure als $NO_4 + HO + \mathring{O}$, also als eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Wasserstoffsuperoxyd, und wegen der Aehnlichkeit, welche Chlor, Brom und Jod hinsichtlich ihrer chemischen Wirkungen mit dem Ozon-Sauerstoff zeigen, fühlte er sich veranlasst, diese Körper ebenfalls für Sauerstoffverbindungen zu halten, worin ein Theil des Sauerstoffs activ vorkommt.

Von der grössten Wichtigkeit in ihrem Resultate wurden die Betrachtungen und Versuche Schönbeins über die Wirkungen, welche die fraglichen Superoxyde, überhaupt die Körper, in denen er activen Sauerstoff annahm, auf einander ausüben. Es war längst bekannt, dass Mangansuperoxyd, wenn es zu Wasserstoffsuperoxyd gebracht wird, aus diesem gewöhnliches Sauerstoffgas entwickelt — man redete von einer Contactwirkung — und Wöhler hatte bewiesen, dass dabei sowohl das Wasserstoffsuperoxyd wie auch als Mangansuperoxyd Sauerstoff verlieren, und zwar in äquivalenten Mengen. Schönbein fand nun, dass in gleicher Weise die rothe Lösung von übermangansaurem Kali durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt und entfärbt wird, dass auch hier die sauerstoffreiche Uebermangansäure und das sauerstoffreiche Wasserstoffsuperoxyd desoxydirend auf einander wirken, und es stellte sich heraus, dass jedenfalls die fraglichen Körper, nämlich die Superoxyde und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen, in zwei Gruppen zerfallen, welche nicht allein durch ihr chemisches Verhalten, sondern auch durch ihr elektrisches Verhalten Gegensätze zu einander bilden.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens führte ungezwungen zu der Ansicht, dass in den Sauerstoffverbindungen der beiden Gruppen, der Sauerstoff in einem verschiedenen activen Zustande enthalten sei, dass sich in den Verbindungen der einen Gruppe, der Sauerstoff im negativ-activen Zustande, in den Verbindungen der anderen Gruppe, im positiv-activen Zustande befinde. Treffen zwei Verbindungen zusammen, welche zu verschiedenen Gruppen gehören, so gleichen sich der negativ- und positiv-active Sauerstoff zu gewöhnlichem, zu inactivem Sauerstoff aus, welcher entweicht. Daher die Wechselzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und Mangansuperoxyds, des Wasserstoffsuperoxyds und der Uebermangansäure.

Für den negativ-activen Sauerstoff der Verbindungen der einen Gruppe, in welche die Superoxyde von Silber, Blei, Mangan, die Uebermangansäure, Chromsäure und ähnliche gehören, behielt Schönbein den Namen Ozon bei; den positiv-activen Sauerstoff der Verbindungen der anderen Gruppe, wozu Wasserstoffsuperoxyd, Bariumsuperoxyd und ähnliche Super-

oxyde gehören, nannte er Antozon und er unterschied daher die beiden Gruppen als Ozonide und Antozonide. Das Ozon erhielt von ihm das Zeichen ⊖, das Antozon das Zeichen ⊕.

Es verstand sich nun von selbst, dass die Wirkungen, welche man früher, als nur eine Art von activem Sauerstoff gekannt war, dem activen Sauerstoffe zuschrieb, theils dem negativ-activen, theils dem positiv-activen Sauerstoffe angehören mussten, dass das, was man früher Ozon oder Ozon-Sauerstoff nannte, entweder Ozon oder Antozon, oder ein Gemenge beider sein musste. So erkannte Schönbein den activen Sauerstoff im Terpentinöl und Bittermandelöl als Antozon, den aus Bariumsuperoxyd (einem Antozonide) durch Schwefelsäure entwickelten Sauerstoff ebenfalls als Antozon.

Alle weiteren Versuche haben die Richtigkeit von Schönbein's Ansicht, es gebe zwei Arten von activem Sauerstoff, bestätigt und man hat die Namen Ozon und Antozon für dieselben angenommen. Es mag nochmals hervorgehoben werden, dass beide Arten noch nicht in reinem Zustande gekannt sind, sondern nur gemengt mit sehr bedeutenden Mengen von inactivem Sauerstoffe, dass man bis jetzt nur ozonhaltigen und antozonhaltigen inactiven Sauerstoff zu erhalten vermochte.

Zur Darstellung von ozonhaltigem Sauerstoff, oder wie wir kurz sagen wollen, von Ozon, auf chemischem Wege, giebt Schönbein die folgende Anleitung. Man löst in einer zweihalsigen Flasche, in reiner concentrirter Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) reines, feingepulvertes übermangansaures Kali so reichlich auf, dass die erhaltene Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit tief olivengrün gefärbt erscheint. In der einen Mündung der Flasche wird ein Gasleitungsrohr befestigt, in der anderen eine Vorrichtung, durch welche feingepulvertes Bariumsuperoxyd nach und nach in die grüne Flüssigkeit eingetragen werden kann, also eine weite, offene, unten in die Flüssigkeit eintauchende Röhre. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Für die meisten mit der ozonhaltigen Luft anzustellenden Versuche hat man nicht nöthig, das Gas über Wasser aufzufangen, reicht es aus, die Materialien zur Entwickelung des Ozons auf dem Boden eines geräumigen Kolbens auf einander wirken zu lassen, so dass die Luft des Kolbens ozonhaltig wird. Man giesst also vorsichtig etwas concentrirte Schwefelsäure in den Kolben ein, löst in der Säure das übermangansaure Kali auf und trägt nach und nach das Superoxyd in die grüne Lösung ein. Das Ozon stammt wohl ohne Frage aus der Uebermangansäure her, einem sogenannten Ozonide, wird daraus durch die Schwefelsäure frei gemacht. Auf welche Weise das Bariumsuperoxyd, ein Antozonid, Theil an dem Processe hat, ist unerklärt und Böttger hält dasselbe für überflüssig.

Die bemerkenswerthesten Eigenschaften des Ozons sind die folgenden: Das Gas besitzt einen eigenthümlichen Geruch, verursacht beim Einathmen Engbrüstigkeit, Husten, Katarrh (Entzündung der Schleimhäute) wirkt also wie eine chlorhaltige Atmosphäre.

Hält man, nur wenige Augenblicke lang, einen Streifen Platinblech oder Goldblech in das Gas, so werden dieselben, als wenn man sie in eine chlorhaltige oder bromhaltige Atmosphäre getaucht hätte, negativ polarisirt, das heisst, sie erlangen die Eigenschaft, mit gewöhnlichem Platin und Gold in einer leitenden Flüssigkeit einen Strom zu erregen, zu welchem

sie sich als Kathode verhalten. Damit die Polarisation erfolge, ist erforderlich, dass die fraglichen Metalle die gewöhnliche Temperatur haben und auch nicht mit der dünnsten Schicht Flüssigkeit bedeckt sind; erhitztes Platin und Gold werden nicht polarisirt, eben so wenig die in Wasser getauchten Metalle.

Die chemischen Eigenschaften des Gases sind äusserst kräftig oxydirende:

Es zerstört unter passenden Umständen alle organischen Substanzen. Bringt man solche Substanzen, z. B. Sägespähne, Humus, Eiweiss, Milch in dasselbe, so verschwindet der Geruch augenblicklich. Körke und Kautschukröhren werden davon zerfressen, was für das Arbeiten mit ozonhaltigen Gasen bemerkenswerth; man schützt Körke am besten durch einen Ueberzug von Siegellack. Pyrogallussäure, feste oder gelöste, wird zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, indem anfangs braune Zersetzungsproducte entstehen. Papier, das mit einer verdünnten Lösung von Guajacharz in Weingeist bestrichen ist, wird gebläut. Sehr deutlich zeigt sich die oxydirende Wirkung des Ozons an der Wirkung auf Farbestoffe; durch verdünnte Indigolösung oder durch Lackmustinctur gefärbte Papierstreifen werden darin rasch gebleicht. Auch Kohlenpulver bringt den Ozongeruch sogleich zum Verschwinden.

Es oxydirt die Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin und der dem letzteren ähnlichen Metalle. Polirtes Silberblech überzieht sich darin mit braunem Silbersuperoxyde, eben so, aber langsamer, bildet sich auf Blei eine Schicht von braunem Superoxyd. Arsen wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu Arsensäure oxydirt, Arsenflecke verschwinden daher in dem feuchten Gase. Die Oxydation der Metalle erfolgt begreiflich sehr rasch, wenn dieselben fein zertheilt sind, wenn sie als Feilspähne oder als Pulver in das Gas gebracht werden.

Das Manganoxydul der Manganoxydulsalze wird dadurch in Superoxyd verwandelt; Papierstreifen, mit einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt oder bestrichen, bräunen sich deshalb in dem Gase. Eben so werden Papierstreifen, welche mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd getränkt sind, dadurch gebräunt, nachdem sie sich zuvor gelb gefärbt haben. Schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxyd; schweflige Säure wird zu Schwefelsäure; Salpetrigsäure-Salze werden zu Salpetersäure-Salzen u. s. w.

Das Gas scheidet aus Jodmetallen Jod aus, z. B. aus Jodkalium; es bläut daher augenblicklich jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste (Seite 168).

Schwefelmetalle werden dadurch zu Schwefelsäuresalzen oxydirt; ein von Schwefelblei bräunlich gefärbter Papierstreifen entfärbt sich daher in dem Gase, indem farbloses schwefelsaures Bleioxyd entsteht.

Gelbes Blutlaugensalz verwandelt sich in dem Gase unter Bildung von Kali in rothes Blutlaugensalz. Zinnchlorür wird zu Zinnchlorid u. s. w.

Es zerstört augenblicklich die Verbindungen des Wasserstoffs mit Schwefel, Phosphor, Jod, oxydirt bei Gegenwart von Feuchtigkeit Phosphor zu Phosphorsäure, Jod zu Jodsäure, übt, wie gesagt, die kräftigsten oxydirenden Wirkungen aus.

Bemerkenswerth ist, dass das Ozon nicht vermag das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren, dass es vielmehr auf Wasserstoffsuper-

oxyd zersetzend wirkt, indem es sich mit dessen Antozon zu inactivem Sauerstoff ausgleicht.

In höherer Temperatur wird das Ozon in inactiven Sauerstoff umgewandelt, lässt man z. B. ozonhaltiges Gas durch eine enge Glasröhre gehen, welche auf 150° C. erhitzt ist, so verschwindet der Ozongeruch vollständig.

Auf ähnliche Weise, wie das Ozon auf chemischem Wege aus dem Ozonide Uebermangansäure erhalten wird, kann das Antozon aus dem Antozonide Bariumsuperoxyd erhalten werden. Es war, wie Seite 171 angegeben, Houzeau, welcher zuerst fand, dass der bei der Zersetzung des Bariumsuperoxyds durch Schwefelsäure auftretende Sauerstoff activ ist, oder vielmehr, dass dem dabei auftretenden Sauerstoffgase activer Sauerstoff beigemengt ist. Er musste damals diesen activen Sauerstoff für Ozon halten. Man bringt reine concentrirte Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) in einen kleinen Kolben (oder ein Kochfläschchen), schüttet Bariumsuperoxyd, in kleinen Stücken, hinzu und befestigt mittelst eines durchbohrten Korkes ein Gasleitungsrohr in der Mündung des Kolbens. Die Gasentwicklung lässt nicht lange auf sich warten, und wird um so rascher, je mehr sich der Inhalt des Gefässes erwärmt. Es ist hierbei oft nöthig, die Reaction durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von 50° bis 60° C. zu befördern, es kann aber auch erforderlich sein, die Reaction durch Anwendung von kaltem Wasser zu mässigen (Houzeau). Das Superoxyd muss durchaus frei sein von Salpetrigsäure-Salz; man kann einen etwaigen Rückhalt an solchem durch wiederholtes Behandeln mit Wasser beseitigen, oder man löst das Superoxyd in verdünnter Salzsäure und vermischt die Lösung mit Barytlösung, wodurch Bariumsuperoxydhydrat als blendendweisses Pulver erhalten wird, aus welchem das Wasser durch mässiges Erwärmen zu entfernen ist (Schönbein). Für die meisten mit dem antozonhaltigen Gase anzustellenden Versuche reicht es wiederum aus, die Luft eines Kolbens durch Einbringen von Schwefelsäure und Bariumsuperoxyd auf dem Boden des Kolbens, antozonhaltig zu machen.

Der Geruch des Antozons ist dem des Ozons sehr ähnlich, aber doch merklich davon verschieden. Beim Einathmen, Einziehen durch die Nase, bringt es die Empfindung von Ekel hervor, veranlasst Würgen, ja, nach Houzeau, selbst Erbrechen, was alles nicht der Fall ist beim Einathmen von Ozon. Houzeau vergleicht den Geruch des Antozons mit dem Geruch der Hummer.

Papierstreifen, welche mit einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt sind, werden durch Antozon nicht gebräunt, Papierstreifen, welche mit Guajactinctur bestrichen sind, nicht gebläut; gelbes Blutlaugensalz wird von Antozon nicht in rothes Blutlaugensalz verwandelt; Salpetrigsäure-Salze werden dadurch nicht zu Salpetersäure-Salzen oxydirt, Pyrogallussäure wird nicht zersetzt; man kann dadurch aus einem Gase welches Ozon und Antozon enthält, jede Spur des ersteren entfernen, ohne dass Antozon weggenommen wird.

Im höchsten Grade bemerkenswerth ist die Wirkung des Antozons auf Wasser. Kommt Antozon mit Wasser zusammen, so entsteht Wasserstoffsuperoxyd und es bilden sich eigenthümliche Nebel, deren Auftreten Meissner[1])

[1]) Siehe dessen höchst interessantes Werk: Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover, Hahn'sche Buchhandlung.

für ausserordentlich charakteristisch hält. Leitet man antozonhaltige Luft durch etwas Wasser, so lässt sich in diesem sehr bald Wasserstoffsuperoxyd nachweisen und die durchgehenden Gasblasen bilden beim Austreten aus dem Wasser Nebel. Giesst man ein wenig Wasser auf den Boden eines weiten Cylinders, dessen oberer Rand glatt geschliffen ist, so dass er mit einer geschliffenen Glasplatte verschlossen werden kann, stellt man in den Cylinder einen kleineren Cylinder, worin sich concentrirte Schwefelsäure befindet, und trägt man Bariumsuperoxyd in kleinen Antheilen in die Säure — man lässt es durch eine weite Glasröhre in die Säure fallen — den grösseren Cylinder nach jedesmaligem Eintragen des Superoxyds bedeckend, so enthält das Wasser nach einiger Zeit Wasserstoffsuperoxyd. Durch diese Wirkung auf Wasser, nämlich durch die Leichtigkeit, mit welcher das Antozon das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, unterscheidet es sich sehr wesentlich von dem Ozon, das, wie oben gesagt, gar keine Wirkung auf Wasser ausübt. Nimmt man, nach Schönbein, das Wasserstoffsuperoxyd für $HO + \oplus$, so ist es klar, dass eben nur Antozon ($\oplus$), nicht Ozon ($\ominus$), das Wasser zu oxydiren vermag.

In Folge davon, dass das Antozon beim Zusammentreffen mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet und weil wir sehr empfindliche Erkennungsmittel für Wasserstoffsuperoxyd haben, wird das Auftreten von Antozon in der Regel nachgewiesen, indem man das Entstandensein von Wasserstoffsuperoxyd nachweist. Es ist daher erforderlich, schon hier von den wichtigsten Mitteln zu reden, durch welche sich die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd erkennen lässt. Schüttelt man eine Flüssigkeit, worin sich Wasserstoffsuperoxyd befindet, mit Aether, so nimmt dieser das Wasserstoffsuperoxyd auf, und setzt man dann einen Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali hinzu, die man durch Schwefelsäure angesäuert hat, so färbt sich beim Schütteln der Aether blau. — Bringt man eine Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, zu einer verdünnten, rothen Lösung von übermangansaurem Kali, so wird die Lösung entfärbt, indem das Antozon ($\oplus$) des Superoxyds, mit dem Ozon ($\ominus$) der Uebermangansäure: $Mn_2O_2 + \ominus_5$ sich zu inactivem Sauerstoff ausgleicht. In gleicher Weise kann das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd durch seine Wirkung auf andere Ozonide erkannt werden. Bleisuperoxyd: $PbO + \ominus$ wird entfärbt, aus einer gemischten Lösung von Eisenoxydsalz (Eisenoxyd: $Fe_2O_2 + \ominus$) und rothem Blutlaugensalze wird Berlinerblau gefällt u. s. w.

Giebt man zu einer möglichst neutralen Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleister und fügt man dann eine sehr geringe Menge Eisenvitriollösung hinzu, so wird Jod frei und dies färbt die Flüssigkeit, das heisst den Stärkekleister, blau. Auch ein Zusatz von Säure zu der mit Jodkaliumkleister versetzten Flüssigkeit bewirkt Blauwerden derselben, aber diese Reaction ist weniger empfindlich und auch nicht so charakteristisch für Wasserstoffsuperoxyd, weil sie auch eintritt, wenn Jodsäure oder salpetrige Säure vorhanden sind. Wird der Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, zuerst die Säure beigemischt, so zeigt sich die Reaction noch weniger empfindlich, weil die Säure schützend auf das Superoxyd wirkt; deshalb wirkt auch Eisenvitriol nicht so empfindlich auf Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, welche sauer sind (Meissner). — Fügt man einer Flüssigkeit, worin sich Wasserstoffsuperoxyd befindet, einen oder zwei Tropfen

verdünnten Bleiessig hinzu (Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd), dann einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleister und hierauf verdünnte Essigsäure oder Salpetersäure (die frei sein muss von jeder Spur Untersalpetersäure), so wird sie blau, natürlich ebenfalls durch in Freiheit gesetztes Jod.

Man erkennt, dass die Wirkung, welche Wasserstoffsuperoxyd, ein Antozonid, unter Mithülfe von Eisenvitriol oder basisch essigsaurem Bleioxyd auf Jodkaliumkleister ausübt, dieselbe Wirkung ist, welche Ozon ausübt; die fraglichen Substanzen müssen also die Entstehung von Ozon aus Antozon oder die Entstehung von Ozoniden veranlassen. Dies zeigt sich recht deutlich bei der Wirkung von Bleiessig auf Wasserstoffsuperoxyd, wenn Jodkaliumkleister nicht zugesetzt ist; es entsteht hier anfangs etwas braunes Bleisuperoxyd, aber sobald dies entstanden, wirkt es zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd und wird selbst zu farblosem Bleioxydhydrat. Ist daher Jodkaliumkleister vorhanden, so wird durch das vorübergehend entstehende Bleisuperoxyd Jod aus dem Jodkalium frei gemacht, denn die Ozonide wirken wie freies Ozon. Auf gleiche Weise erklärt sich die Wirkung des Eisenoxydulsalzes; dasselbe wird zu Oxydsalz, zu einem Ozonide, dessen Ozon die Bläuung des Jodkaliumkleisters verursacht. Manche Körper üben aber dieselbe Wirkung aus, ohne dass sie zu Ozoniden werden, z. B. Platin. Giebt man zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält und welcher ein wenig Jodkaliumkleister zugesetzt ist, eine Spur fein zertheiltes Platin (Platinmohr), so wird die Flüssigkeit blau. Das Platin bleibt dabei unverändert, es verwandelt nur einen Theil Antozon des Wasserstoffsuperoxyds, in Ozon. Das entstandene Ozon giebt dann aber mit dem noch vorhandenen Antozon des Superoxyds sogleich inactiven Sauerstoff; das Wasserstoffsuperoxyd wird völlig zersetzt. Es muss bemerkt werden, dass Platin und die gleichwirkenden Körper, wie auf das Antozonid Wasserstoffsuperoxyd, auch auf Ozonide, z. B. auf Uebermangansäure, Bleisuperoxyd, zersetzend wirken.

Da das Antozon beim Zusammentreffen mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet, so sind die chemischen Wirkungen des Antozons im Allgemeinen die des Wasserstoffsuperoxyds und in der Mehrzahl der Fälle sicher auf Rechnung des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds zu setzen. Papierstreifen, welche mittelst Ozon von Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd gebräunt wurden (S. 174), werden in antozonhaltiger Luft entfärbt, namentlich wenn sie mit schwach saurem Wasser angefeuchtet sind. Ebenso werden Stücken Bimsstein, die man durch eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali roth gefärbt hat, entfärbt. Mit einer gemischten Lösung von Eisenoxydsalz und rothem Blutlaugensalz getränkte Papierstreifen werden durch Bildung von Berlinerblau blau gefärbt.

Nach Schönbein färbt antozonhaltige Luft Papierstreifen, welche mit Jodkaliumkleister bestrichen sind, blau, wie es ozonhaltige Luft thut, aber weniger energisch; Meissner konnte diese Wirkung des Antozons nicht wahrnehmen, wenn Säure dabei völlig ausgeschlossen war. Jedenfalls wird auch in diesem Falle das Antozon die Wirkungen des Ozons nur äussern können, wenn es zuvor durch irgend einen Einfluss in Ozon verwandelt ist und diesen Einfluss muss hier die Jodwasserstoffsäure ausüben, welche bei der Einwirkung einer Säure auf das Jodkalium gebildet wird. Dass die Wirkung des Antozons auf Jodkalium weit weniger energisch ist, als die des Ozons, wenn eine Wirkung überhaupt stattfindet, dies beweist der Umstand,

dass man einem Gemische von Ozon und Antozon, wie durch Pyrogallussäure, so auch durch Jodkaliumlösung das Ozon entziehen kann, ohne dass im letzteren Falle eine erhebliche Menge von Antozon verschwindet.

Gleich dem Ozon wird das Antozon durch hohe Temperatur in inactiven Sauerstoff verwandelt, und dieselbe Umwandlung wird durch Kohle herbeigeführt. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Antozon seine activen Eigenschaften ziemlich rasch, verwandelt es sich in inactiven Sauerstoff, was, nach Meissner, bei dem Ozon nicht der Fall ist. Aus einer Luft, welche Ozon und Antozon enthält, verschwindet allmählig das Antozon und damit verliert die Luft die Eigenschaft Nebel zu bilden. Die Gegenwart von Feuchtigkeit, welche die Entstehung von Nebel veranlasst, befördert dies Verschwinden in hohem Grade; die Nebel selbst haben nicht mehr Geruch, wirken nicht oxydirend auf Wasser und verlieren sich bald wieder, da der entstandene inactive Sauerstoff nicht, wie das Antozon, den Wasserdampf zu Nebel zu verdichten vermag (Meissner).

Dass Ozon und Antozon leicht zu inactivem Sauerstoff werden, spricht eben deutlich dafür, dass sie Sauerstoff in verschiedenen aber keineswegs dauernden Zuständen sind. Eine klarere Einsicht in das Wesen dieser Zustände liefert die Entstehung des activen Sauerstoffs bei der Elektrolyse des Wassers, bei dem Elektrisiren von Sauerstoffgas und bei der langsamen Oxydation des Phosphors u. s. w. Der hierbei entstehende active Sauerstoff ist nämlich keineswegs entweder Ozon oder Antozon, sondern es treten dabei stets sowohl Ozon als Antozon auf. In welcher Menge Ozon und Antozon erscheinen, ob beide frei bleiben und in welchem Verhältnisse sie frei bleiben, wird durch Umstände bedingt.

Es war Meidinger, welcher zuerst erkannte, dass bei der Elektrolyse des Wassers Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Wir wissen jetzt, dass das gebildete Antozon die Entstehung dieses Superoxyds veranlasst und da die Umstände der Entstehung des Superoxyds sehr günstig sind, so wird der entwickelte freie active Sauerstoff vorzugsweise Ozon sein müssen. Das Antozon wird vom Wasser in Anspruch genommen, das Ozon bleibt, es ist nichts vorhanden, was dasselbe aufzunehmen vermöchte.

Das gleichzeitige Auftreten von Ozon und Antozon beim Elektrisiren des Sauerstoffgases wurde von Meissner auf das Bestimmteste nachgewiesen. Er liess das elektrisirte Gas durch eine Lösung von Pyrogallussäure oder von Jodkalium hindurchgehen, von welcher das Ozon zurückgehalten wurde; das so entozonisirte Gas bildete unter den bedingenden Umständen Antozonnebel, veranlasste die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd u. s. w.

Die Bildung von Ozon und Antozon bei der langsamen Oxydation des Phosphors, überhaupt bei Oxydationsprocessen, erkannte Schönbein an dem Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei diesen Processen.

Offenbar deutet das gleichzeitige Auftreten von Ozon und Antozon beim Elektrisiren des Sauerstoffs darauf, dass durch die Elektricität Atome des inactiven Sauerstoffs polarisirt werden, theils negative theils positive chemische Spannung erhalten. Die negativ polarisirten Atome sind das Ozon, die positiv polarisirten sind das Antozon. Meissner[1]) spricht sogar bestimmt aus:

[1]) Untersuchungen über den Sauerstoff, S. 169 u. f. wo alle die verschiedenen Ansichten erörtert sind.

Antozon und Ozon sind positiv-elektrischer und negativ-elektrischer Sauerstoff, sind mit positiver und negativer Elektricität geladener Sauerstoff, der durch Influenz aus dem gewöhnlichen elektrisch-neutralen Sauerstoffe entsteht. Redet man von Molecülen der Elemente, so kann man sagen, es findet Polarisation der beiden, das Molecül des Sauerstoffs bildenden Atome statt.

Der Phosphor, überhaupt alle sich oxydirenden Körper, wirken wie mit Elektricität geladene Körper, sie polarisiren den neutralen Sauerstoff; der negativ polare wird von ihnen angezogen, nur ein Theil entgeht der Anziehung, der positiv-polare wird nicht angezogen. Bei der Elektrolyse des Wassers bindet, wie schon oben gesagt, das Wasser den positiv-polaren Sauerstoff.

Berücksichtigt man, dass die verschieden polaren Atome ausserordentliche Neigung haben müssen, ihre verschiedene Polarität auch gegeneinander auszugleichen, so kann es nicht auffallen, dass sich die Polarität der Atome nur zu erhalten vermag, wenn dieselben durch eine bedeutende Menge eines neutralen Gases von einander getrennt sind. Ein Gemisch von reinem Ozon und Antozon ist nicht denkbar, die Ausgleichung zu inactivem Sauerstoff würde unter der heftigsten Reaction erfolgen.

Dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd und auf übermangansaures Kali nicht reines Antozon oder Ozon resultiren, sondern dass ebenfalls nur ein Gemenge von viel inactivem Sauerstoffgas und wenig Antozon oder Ozon erhalten wird, davon ist wohl die Temperaturerhöhung bei dem chemischen Processe die Ursache. Jedenfalls ist die Menge des Antozons und Ozons um so beträchtlicher, je sorgfältiger man beträchtliche Temperaturerhöhung verhütet. Auch bei der Elektrolyse zeigt sich der Einfluss der Temperatur auf die Menge des Ozons und Antozons sehr bedeutend (siehe unten).

Ueber das speciellere Verfahren der Polarisation des Sauerstoffs durch Elektrolyse, durch Elektrisiren und durch langsame Oxydation des Phosphors, das ist, über die Erzielung von polarisirtem Sauerstoff auf diesen Wegen, mag das Folgende hier eine Stelle finden.

Die zur Elektrolyse dienende Flüssigkeit ist ein Gemenge aus 1 Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure und 5 bis 6 Vol. Wasser. Die Polenden der Volta'schen Batterie, einer kräftigen Bunsen'schen Batterie von 10 bis 12 Elementen, werden nicht von Platten, sondern von feinen Drähten, aus Platin oder besser iridhaltigem Platin gebildet. Je kälter die Flüssigkeit gehalten wird, desto reicher ist das auftretende Sauerstoffgas an Ozon. Soret[1]) erhielt bei einer Temperatur von 5° bis 6° C. 1 Proc. Ozon in dem Gase, bei einer durch Eis und Kochsalz erniedrigten Temperatur 2 Proc. Die Menge des Ozons bestimmte Soret aus der Menge des Jods, welche von dem Ozon aus Jodkalium freigemacht wurde (siehe unten).

Mischt man der zu elektrolysirenden sauren Flüssigkeit etwas übermangansaures Kali oder chromsaures Kali zu, also ein Ozonid, so befördert dies das Auftreten von Ozon, weil diese Substanzen das Ozon leicht entlassen; Wasserstoffsuperoxyd findet man dann begreiflich nicht, weil es neben den Ozoniden nicht bestehen kann.

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 623.

Als Elektricitätsquelle für das Polarisiren des Sauerstoffs durch Elektricität dient am besten ein Inductionsapparat, und zwar hat sich bei den von Meissner angestellten Versuchen der Funkeninductor von Stöhrer, in Thätigkeit gesetzt durch drei oder vier grosse Bunsen'sche Elemente als äusserst zweckmässig erwiesen [1]). Es ist weit besser, den Durchgang der Elektricität durch das Sauerstoffgas oder die Luft, ohne Funken stattfinden zu lassen, weil im anderen Falle die Temperatur sich beträchtlich erhöht. Meissner benutzte den von v. Babo construirten Apparat. Zwölf, ungefähr 5 Decimeter lange, sehr feine Kupferdrähte, wie man sie zum Ueberspinnen von Geigensaiten gebraucht, werden jeder an dem einen Ende mit einem feinen Platindrahte durch Zusammendrehen in leitende Verbindung gebracht. Jeder dieser Drähte kommt nun in eine möglichst dünn ausgezogene, etwa 0,3 Millimeter weite, dünnwandige Glasröhre, deren Länge so sein muss, dass das Platinende einige Centimeter hervorragt. Hinter dem Kupferdrahtende werden die Glasröhren zugeschmolzen, um den Platindraht werden sie ebenfalls zugeschmolzen. Je sechs dieser Röhren vereinigt man zu einem Bündel, indem man die feinen Platindrähte um einen stärkeren Platindraht wickelt. Beide Bündel werden hierauf in eine, etwa 7 Millim. weite Glasröhre von 6 Decimeter Länge eingeschoben und zwar so, dass das Platinende des einen Bündels nach Rechts, das des andern Bündels nach Links liegt und dass die Röhren des einen Bündels möglichst gleichmässig unter die des andern Bündels vertheilt sind. Die stärkeren Platindrähte der beiden Bündel werden seitlich durch die Wand der äusseren Röhre herausgeführt, wozu Oeffnungen vorbereitet sind, und eingeschmolzen. Die Röhre ist an beiden Enden offen, so dass ein Luftstrom hindurchgeleitet werden kann. Setzt man nun die aus der Röhre heraustretenden Platindrähte mit den Enden der secundären Spirale des Inductionsapparats in Verbindung, so gehen die Entladungen vor sich, von den sechs Drähten des einen Bündels, zu den sechs Drähten des andern Bündels, durch die Glaswände der feinen Röhren hindurch und durch den zwischen diesen durchgeführten Luftstrom. Die feinen Röhren müssen so dicht an einander liegen, dass sie sich vielfach berühren und nur sehr enge Wege für den Luftstrom übrig lassen. Der auf der ganzen Länge der feinen Röhren erfolgende Uebergang der Elektricität findet ohne Funken und ohne starkes Geräusch statt. Beim Annähern des Ohrs hört man ein schwaches knatterndes Geräusch und im Dunkeln leuchtet das Bündel der Röhren in der ganzen Länge mit röthlich-violettem Lichte. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass die Drähte in den Glasröhren auch ganz Platindrähte sein können (Meissner).

Die Menge von polarisirtem Sauerstoff, welche beim Durchleiten von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft durch die Röhre sich bildet, ist um so grösser, je trockner die Gase sind und namentlich ist die grösste Trockenheit erforderlich, wenn sich das Antozon in dem elektrisirten Gase erhalten soll, da dies bei Gegenwart von Ozon und Feuchtigkeit sehr bald verschwindet. Die aus einem Gasbehälter kommenden Gase müssen deshalb sehr lange Trockenröhren passiren, und es haben sich dazu Röhren, welche grössere Glasperlen enthalten, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind, sehr wirksam erwiesen. Auch darf der Gasstrom nicht zu

[1]) Der Apparat ist abgebildet in Müller's Lehrb. d. Phys. 5. Aufl. Bd. II, S. 390.

lebhaft sein, soll vollständige Trockenheit erreicht werden, man darf nicht mehr als 4 bis 5 Liter Gas in der Stunde durch die Röhren hindurchgehen lassen. Alle Theile des Apparates, welche vor der Röhre liegen, worin die Gase elektrisirt werden, können auf gewöhnliche Weise, mittelst Kautschuckröhren oder Körken, miteinander verbunden werden; für die hinter der Röhre liegenden Theile sind Kautschuckröhrchen nicht anwendbar, Körke nur, wenn sie da, wo sie der Wirkung der elektrisirten Gase ausgesetzt sind, einen Ueberzug von feinem Siegellack erhalten. Meissner benutzte kleine, durch Quecksilber abgesperrte Helme.

Mit dem elektrisirten Gase (Sauerstoffgas oder Luft) lassen sich direct alle Versuche anstellen, welche das Vorhandensein von Ozon darthun, da die Wirkungen des Ozons von dem vorhandenen Antozon nicht nennenswerth, wenn überhaupt, beeinträchtigt werden. Man kann das Gas durch Lösungen der Körper leiten, auf welche das Ozon wirkt, oder man kann es bis auf den Boden eines trockenen Kolbens leiten und auf diese Weise die Luft des Kolbens verdrängen. In das Gas werden dann die mit den Reagentien bestrichenen Papierstreifen gebracht u. s. w. Giebt man in den Kolben etwas Wasser, oder war der Kolben vorher schon feucht, so entstehen die charakteristischen Antozonnebel, welche indess sehr bald verschwinden, da das Antozon bei Gegenwart von Ozon und Feuchtigkeit seine Polarisation rasch einbüsst. Auf diese Weise ist leicht antozonfreies ozonhaltiges Gas zu erhalten; das Gas ist frei von Antozon, wenn es mit Wasser nicht mehr Nebel bildet. Meissner nennt das Verschwinden des Antozons, das Abklingen, und er gab dem Antozon, wegen der Eigenschaft Nebel zu bilden, anfangs den Namen Atmizon.

Es hat auch nicht die mindeste Schwierigkeit, das Ozon aus dem Gase zu beseitigen, so dass das Antozon zurückbleibt, man braucht nur das Gas durch ein kleines Gefäss zu leiten, worin sich eine concentrirte Lösung von Jodkalium oder eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure befindet. Das dadurch entozonisirte Gas giebt nun mit Feuchtigkeit weit stärkere Nebel als das ozonhaltige, besonders wenn man es durch Wasser hindurchgehen lässt, aber auch diese Nebel verschwinden nach 30 bis 40 Minuten. Das Wasser enthält Wasserstoffsuperoxyd, aber das aus dem Nebel entstehende Wasser nicht, da eben Wasserstoffsuperoxyd nicht gasförmig bestehen kann. Dem Nebel lässt sich die Feuchtigkeit durch trocknende Substanzen entziehen und in dem trocknen antozonhaltigem Gase erhält sich Antozon länger, 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Bei dem Entozonisiren des Gases durch Jodkaliumlösung ist zu bemerken, dass das antozonhaltige Gas Spuren von Jodsäure mit sich führt, welche den entstehenden Nebeln, wenn man diese durch Wasser hindurchgehen lässt, nicht entzogen werden; es können deshalb Reactionen, welche man dem Wasserstoffsuperoxyd zuschreibt, auf Rechnung der Jodsäure kommen. Wasserstoffsuperoxyd färbt aber Jodkaliumkleister blau bei Zusatz einer Spur Eisenvitriollösung, was Jodsäure nicht thut, erst auf Zusatz einer stärkern Säure tritt dann die Bläuung ein. Von Jodsäure völlig freies antozonhaltiges Gas wird erhalten, wenn man Pyrogallussäure zum Entozonisiren anwendet.

Wird nicht Sauerstoffgas elektrisirt, sondern atmosphärische Luft, und wird die elektrisirte, also Ozon und Antozon enthaltende Luft durch Wasser geleitet, so findet man in dem Wasser, nach einiger Zeit, Salpetersäure. Diese Salpetersäure ist, nach Meissner, das Resultat der gleichzeiti-

gen Einwirkung von Ozon und Antozon auf den Stickstoff der Luft bei Gegenwart von Wasser. Von Antozon befreite ozonhaltige Luft vermag, nach Meissner, die Bildung von Salpetersäure nicht zu veranlassen, ebenso wenig Luft, welche nur Antozon enthält. Es ist wahrscheinlich, dass die unter diesen Umständen resultirende Salpetersäure nicht unmittelbar entsteht, sondern dass erst Untersalpetersäure: NO_4, gebildet wird; es spricht dafür der Umstand, dass beim Elektrisiren von nicht getrockneter Luft Untersalpetersäure auftritt. Ist nun hinreichend Wasser vorhanden, so wird die Untersalpetersäure durch Wasser sogleich in Salpetersäure und salpetrige Säure zerlegt ($2 NO_4 = NO_5$ und NO_3) und die letztere ebenfalls sogleich von dem Ozon zu Salpetersäure oxydirt. Temperaturerhöhung befördert die Bildung sowohl von Untersalpetersäure als Salpetersäure; deshalb zeigt sich auch mehr Untersalpetersäure, wenn man Funken durch die Luft gehen lässt, als bei dem Elektrisiren ohne Funken. Im erstern Falle sind die Entladungen von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet. Dass in völlig trockner Luft, beim Elektrisiren, ebenfalls Untersalpetersäure entstehen könne, wie fast allgemein behauptet wird, dem widerspricht Meissner, er hält, wie gesagt, das gleichzeitige Vorhandensein von Ozon, Antozon, Feuchtigkeit und Stickstoff für unerlässlich zur Bildung von Untersalpetersäure, oder, wenn flüssiges Wasser vorhanden, von Salpetersäure.

Andrews und Tait[1]) geben an, dass beim Elektrisiren des Sauerstoffgases eine sehr erhebliche Verminderung des Volumens stattfinde, dass also der polarisirte Sauerstoff eine grössere Dichtigkeit habe, als der gewöhnliche Sauerstoff. Verwandelten sie den polarisirten Sauerstoff in gewöhnlichen, durch Erhitzen auf 250° C., so erfolgte eine, der stattgehabten Volumverminderung entsprechende Vergrösserung des Volumens, so erhielt das Gas wieder das ursprüngliche Volumen. Quecksilber in das polarisirte Gas gebracht, veränderte sich darin, bewirkte aber keine weitere Verminderung des Volumens, sondern im Gegentheil eine Vergrösserung. Sehr auffallend ist die Angabe der genannten Chemiker, dass metallisches Silber den polarisirten Sauerstoff in gewöhnlichen überführe, indem es eine Veränderung erleide, aber ohne Zunahme des Gewichts.

Ueber die Polarisation des Sauerstoffs durch sich langsam oxydirenden Phosphor braucht nur wenig noch gesagt zu werden. Man bringt, wie schon oben, Seite 168, angegeben, Stangen Phosphor, von denen man die weisse Kruste, welche sich bei längerem Aufbewahren unter Wasser auf denselben bildet, durch Abschaben unter Wasser entfernt hat, in eine sehr geräumige Flasche oder einen grossen Ballon und giesst so viel Wasser ein, dass jede Phosphorstange nur zum Theil, etwa zum dritten Theil oder zur Hälfte, vom Wasser bedeckt ist. Es steigen Nebel vom Phosphor auf, Antozonnebel, wenn die Temperatur nicht zu niedrig ist; der knoblauchartige Geruch des Phosphordampfes, welcher sich anfangs zeigt, macht dem Geruche nach Ozon Platz und mit der Aenderung des Geruchs ändert sich die Fähigkeit der Luft, hineingehaltenes Platinblech positiv zu polarisiren, in die Fähigkeit um, dasselbe negativ zu polarisiren. Eine Temperatur von etwa 30°C. ruft alle diese Erscheinun-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 185.

gen am schnellsten hervor, und es ist erforderlich die Flasche oder den Ballon öfter zu bewegen, um die auf dem Phosphor entstandene phosphorige Säure durch das Wasser abzuspühlen. Auch die Nebel verschwinden allmählig, weil das Antozon verschwindet (abklingt); das Gefäss enthält dann ozonisirte Luft, allerdings mit nicht bedeutendem Gehalte an Ozon, da dies grösstentheils zur Oxydation des Phosphors verwandt wird. Man kann nun die Phosphorstangen herausfallen lassen, die Flasche ausspühlen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt, die Luft bleibt ozonisirt. In dem Wasser finden sich neben der phosphorigen Säure, Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure.

Wenn der Chemiker Versuche mit ozonisirter Luft anstellen will, oder die Wirkungen des Ozons erläutern will, so wird er meistens die Luft durch Phosphor auf angegebene Weise ozonisiren. Wie schon mehrmals erwähnt lassen sich dann die Wirkungen häufig am bequemsten zeigen, indem man die Substanzen, oder die Lösungen derselben, auf Papier gestrichen in die ozonhaltige Luft bringt. Sind mehrere, dann natürlich kleinere Flaschen, mit ozonisirter Luft gefüllt worden, so kann man auch Lösungen der Substanzen, oder die in Wasser suspendirten Substanzen, in die verschiedenen Flaschen bringen und mit der Luft schütteln. Es hat auch keine Schwierigkeit, einen Strom der ozonisirten Luft zu erhalten, um diesen durch Lösungen oder über Substanzen leiten zu können. Man verschliesst den Ballon mit einem Korke, durch welchen zwei Röhren hindurchgehen, von denen die eine, weitere, bis zum Boden des Ballons hinabreichende, mit einem Wasserreservoir in Verbindung gesetzt wird, um Wasser in den Ballon fliessen zu lassen, die andere nur unter den Kork hinabreichende, engere, zum Wegleiten der von dem Wasser verdrängten ozonisirten Luft dient. Uebrigens kann ein Strom ozonisirter Luft auch auf die Weise erhalten werden, dass man sorgfältig gereinigte kurze Phosphorstangen in eine lange, auf beiden Seiten ein wenig aufwärts gebogene Glasröhre schiebt, so viel Wasser in die Röhre giebt, dass der Phosphor etwa zur Hälfte in Wasser liegt, das eine Ende der Röhre mit einer Gasleitungsröhre versieht und das andere Ende mit einem Gasbehälter in Verbindung setzt, um Luft durch die Röhre leiten zu können.

Wie früher, ehe man wusste, dass es zwei verschiedene Arten von activen Sauerstoff gebe, bestimmt man auch jetzt noch die Menge von entstandenem oder entstehendem activen Sauerstoff, ohne Rücksicht auf seine verschiedene Polarität, nach dem Betrage der oxydirenden Wirkung, welche derselbe direct oder indirect ausübt. Man begnügt sich, anzuführen, ob die Wirkung auf Rechnung von Ozon oder Antozon zu setzen ist, wenn sich dies nicht von selbst ergiebt, beachtet, dass das Antozon mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches unter dem Einflusse gewisser Substanzen wie Ozon wirkt, muss aber auch ins Auge fassen, dass Ozon und Antozon ihre Wirkungen wechselseitig aufheben können. Da das Antozon seinen polaren Zustand sehr bald verliert, so wird dasselbe aus einem Gase, besonders wenn dies feucht ist, oder wenn Wasser vorhanden ist, bald verschwinden und die oxydirenden Wirkungen, welche dann das Gas ausübt, müssen nun allein von Ozon herrühren.

Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen pflegen zur vergleich-

weisen Bestimmung der Menge von vorhandenem Ozon, namentlich von in der Luft enthaltenem Ozon benutzt zu werden. Je rascher und stärker sich die Streifen bläuen, für desto grösser hält man die Menge des Ozons. Mehr oder weniger alkalische Beschaffenheit des Jodkaliums, Temperatur und Feuchtigkeitszustand der Luft haben bedeutenden Einfluss auf die Angaben dieses Mittels, das deshalb ein unsicheres ist.

Schönbein benutzt die zerstörende Wirkung, welche activer Sauerstoff auf Indigo ausübt, zur quantitativen Bestimmung desselben. Er wendet eine Indigolösung an, von welcher 10 CC. durch 1 Milligramm activen Sauerstoff entbläut werden. Um z. B. zu ermitteln, wie viel activer Sauerstoff in einem Gase vorhanden ist, giesst man von der Indigolösung so lange ein, bis sich dieselbe beim Schütteln nicht mehr entfärbt. Man berechnet dann das Volumen des Gases in Cubikcentimetern bei 0^0 und 760^{mm}B., aus diesem Volumen das Gewicht und erfährt so den Gehalt an activem Sauerstoff. Schüttelt man eine gewogene Menge von Terpentinöl, das auf früher angegebene Weise (Seite 171) mit activem Sauerstoff beladen ist, mit Wasser, unter Hinzufügung der Indigolösung, bis dieselbe nicht mehr verändert wird, so ergiebt sich der Gehalt des Oels an activem Sauerstoff aus der Menge der verbrauchten Lösung. Der active Sauerstoff im Terpentinöl ist als Antozon erkannt worden, man sieht also, dass Antozon hier wie Ozon wirkt. Auf ähnliche Weise, wie man die Menge des activen Sauerstoffs im Terpentinöl ermittelt, ermittelt man die Menge des bei Oxydationsprocessen auftretenden activen Sauerstoffs.

Zur Darstellung der Indigolösung für den fraglichen Zweck giebt Schönbein die folgende Anleitung. Fein gepulverter Indigo wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung so verdünnt, dass sie noch undurchsichtig blau erscheint. 100 CC. dieser, durch Stehenlassen geklärten Lösung werden hierauf mit dem gleichen Volumen Salzsäure vermischt, bis nahe zum Sieden erhitzt, und dann wird nach und nach eine Lösung von chlorsaurem Kali dazu gegeben, welche in 100 CC. 1 Gramm (1000 Milligramm) des Salzes enthält, bis die blaue Farbe vollständig zerstört ist und einer braungelben Platz gemacht hat. Die den Farbestoff zerstörende Wirkung wird mittelbar von dem Sauerstoff des chlorsauren Kalis ausgeübt. Sind daher 10 CC. der Lösung des Salzes verbraucht worden, so hat der Sauerstoff von 100 Milligrammen des Salzes die Wirkung gethan und dieser beträgt 39 Milligramm. Von 1 Milligramm Sauerstoff sind also $\frac{100}{39} =$ 2,564 CC. der Indigolösung ihrer blauen Farbe beraubt worden. Um nun die Indigolösung zu erhalten, von welcher 10 CC. durch 1 Milligramm Sauerstoff entbläut werden, müssen 256,4 CC. der geprüften Lösung bis zu 1000 CC. (1 Liter) mit Wasser verdünnt werden. Aus dieser Lösung ist dann, wenn nöthig, eine zehnfach oder hundertfach verdünnte Lösung darzustellen.

Zur Bestimmung der Menge des in einem Gase vorhandenen Ozons giebt wohl das Jodkalium das sicherste Mittel ab. Ozon scheidet, wie wir wissen, aus Jodkalium Jod aus, indem Kali entsteht; gleichzeitig bildet sich aber, in Folge der Wirkung des ausgeschiedenen Jods auf das entstandene Kali, wieder Jodkalium neben jodsaurem Kali, was indess nicht schadet, da das auf diese Weise verschwundene Jod, aus diesem Jodkalium und dem jodsauren Kali wieder zum Vorschein kommt, wenn man eine Säure zugiebt.

Die Säure macht nämlich aus dem Jodkalium Jodwasserstoffsäure frei und aus dem jodsauren Kali Jodsäure, und beide Säuren zersetzen sich wechselseitig ($5\,HJ$ und JO_5 geben $5\,HO$ und $6\,J$). Man leitet daher das ozonhaltige Gas in eine Lösung von Jodkalium, oder schüttelt es mit dieser, macht dann die Lösung durch sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure schwach sauer und ermittelt nun die Menge des freien Jods in der Lösung, was sehr leicht geschehen kann, z. B. durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron (siehe Jod).

Wenn die Lösung des Jodkaliums, anstatt sie nach dem Durchleiten des ozonhaltigen Gases anzusäuren, vor dem Durchleiten angesäuert wird, so bleibt natürlich das von dem Ozon abgeschiedene Jod frei. Wird zum Ansäuren eine bestimmte Menge Säure von bestimmtem Gehalte angewandt, so findet sich nach Beendigung des Versuchs eine, der Menge des entstandenen Kalis entsprechende Menge der Säure neutralisirt, und bestimmt man nun mit einer acidimetrischen Flüssigkeit die Menge der Säure, welche nicht neutralisirt ist, nachdem man das Jod durch Erwärmen ausgetrieben hat, so erfährt man die Menge der neutralisirten Säure, dadurch die Menge des Kalis und so die Menge des Ozons. Dies Verfahren ist von Houzeau[1]) empfohlen worden; er wendet 10 CC. Schwefelsäure von 0,0061 Grm. Gehalt an Hydrat an, entsprechend 0,0059 Grm. Kali und 0,001 Grm. Ozon. Die Säure wird mit 1 CC. Jodkaliumlösung vermischt, welche höchstens 0,020 Grm. Jodkalium enthält. Selbstverständlich muss das Jodkalium vollkommen neutral sein; da nun nach Houzeau alles Jodkalium des Handels alkalisch ist, so muss man die alkalische Reaction vernichten, indem man eine Lösung des Salzes mit einigen Tropfen verdünnter Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Ebenso muss die Lackmustinctur, welche zur Erkennung des Neutralisationspunktes dient, möglichst neutral sein, vor der Verwendung durch Zugeben von Säure weinroth gefärbt werden. Das Verfahren hat vor der Bestimmung des abgeschiedenen Jods den Vorzug, dass durch dasselbe nichts anderes als Ozon nachgewiesen wird, während eine Abscheidung von Jod aus Jodkalium auch von Chlor und von salpetriger Säure herrühren kann. In diesem Falle wird aber nicht Kali frei. Sind andere, dem Ozon ähnlich wirkende Stoffe ausgeschlossen, so dürfte wohl die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods, die mit ausserordentlicher Genauigkeit zu bewerkstelligen ist, das beste Verfahren sein.

Werfen wir nochmals einen Blick auf die Entstehung von activem Sauerstoff bei Oxydationsprocessen, als die für den Chemiker interessanteste Entstehungsweise. Nach Schönbein vermag der gewöhnliche inactive Sauerstoff niemals unmittelbar Oxydation zu veranlassen (S. 117), muss stets die Umwandlung in activen Sauerstoff, das ist die Polarisation des Sauerstoffs vorangehen, mag die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur oder bei höherer Temperatur erfolgen. Die erste Wirkung der oxydirbaren Körper besteht also in der Polarisation des Sauerstoffs, und ist Wasser vorhanden, so wird die Polarisation gefördert, durch die Neigung des Wassers sich mit Antozon zu Wasserstoffsuperoxyd zu verbinden. Möglich sogar, dass zu

[1]) Ann. de chim. T. LXVII, p. 466; die Abhandlung ist in einem deutschen Journale noch nicht erschienen.

Oxydationen bei gewöhnlicher Temperatur die Gegenwart von Feuchtigkeit unerlässlich ist. Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd, wenn Oxydationen bei Vorhandensein von Wasser erfolgen, beweist die Polarisation des Sauerstoffs, wenn auch von dem entstandenen Ozon nichts zu bemerken ist, das heisst, wenn auch das sämmtliche Ozon von dem oxydirbaren Körper chemisch gebunden wird. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors bleibt, wie wir wissen, ein Theil des Ozons frei, bei der Oxydation von Metallen, organischen Stoffen wird alles Ozon chemisch gebunden, bleibt nur Wasserstoffsuperoxyd übrig. Schüttelt man z. B. fein zertheilte oxydirbare Metalle, oder Amalgame derselben, mit Luft und Wasser, so lässt sich in dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd mit Leichtigkeit nachweisen, eben so wenn Gerbstoff, Pyrogallussäure, Aether bei Gegenwart von Wasser oxydirt werden. Selbst wenn Oxydation beim Siedepunkte des Wassers erfolgt, sind geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu erkennen und sogar wenn Oxydation unter Feuererscheinung stattfindet, also bei Verbrennungen, wenn sie so geleitet werden, dass ein Theil des entstandenen Antozons der Wirkung der Hitze entgeht und auf Wasser wirken kann.

Wenn in der That jeder Oxydation die Polarisation des Sauerstoffs vorangeht, so muss begreiflich der beim Athmen in den Körper gelangende Sauerstoff ebenfalls polarisirt werden, ehe er zur Oxydation brauchbar ist. Danach müsste in dem Blute Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein; dies ist indess nicht der Fall und erklärt sich leicht daraus, dass die Blutkörperchen in hohem Grade zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, den positiv-activen Sauerstoff desselben in inactiven verwandeln. Es brauchte wohl kaum gesagt zu werden, dass auch in anderen Fällen von Oxydation das gebildete Antozon oder das entstandene Wasserstoffsuperoxyd inactiv oder zerlegt werden können, also sich der Beobachtung entziehen können.

Ob der bei Oxydationen von den oxydirbaren Körpern aufgenommene Sauerstoff inactiv wird oder theilweise oder ganz activ bleibt, hängt von der Natur der oxydirbaren Körper ab. Wird Blei bei Zutritt von Luft erhitzt, so verwandelt es sich nach und nach in gelbes Bleioxyd: PbO, in welchem der Sauerstoff inactiv ist; bei fortgesetztem Erhitzen des Oxyds entsteht Bleisuperoxyd: PbO_2, das mit dem vorhandenen Oxyde die rothe Verbindung bildet, welche man Mennige nennt. In dem Bleisuperoxyde hat 1 Aeq. Sauerstoff die Eigenschaften des negativ-polaren Sauerstoffs. Stickstoffoxyd: NO_2, verwandelt sich, sobald es mit Sauerstoff zusammenkommt, in Untersalpetersäure: NO_4, nach Schönbein $NO_2 + \ominus_2$, es hat also die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur schon den inactiven Sauerstoff in negativ-polaren Sauerstoff zu verwandeln, dieselbe Eigenschaft, welche Blei erst bei höherer Temperatur zeigt. Die Metalle Kalium und Natrium werden, wenn sie in Luft verbrennen, zu Superoxyden, in denen ein Theil Sauerstoff positiv-polar ist. Baryt: BaO, wird zu Bariumsuperoxyd: BaO_2, das ist, nach Schönbein: $BaO + \oplus$, der inactive Sauerstoff wird dabei also positiv-polar.

Es ist oben gesagt worden, dass die Verbindungen, in denen der Sauerstoff ganz oder theilweis als negativ-polar angenommen werden kann, die sogenannten Ozonide, im Wesentlichen durch den gebundenen polaren Sauerstoff dieselben oxydirenden Wirkungen ausüben, welche freies Ozon ausübt. Bisweilen sind die Wirkungen dieses gebundenen polaren Sauerstoffs nicht viel weniger energisch, als die des freien, bisweilen weit schwä-

cher. In dem letzten Falle wird die Wirkung oft sehr erhöht durch den Einfluss gewisser Substanzen, worüber Schönbein sehr interessante Beobachtungen gemacht hat. Eisenoxydsalze, Chlorsäure, Chromsäure, Salpetersäure, alles Ozonide, wirken z. B. auf Indigolösung weit stärker farbestoffzersetzend, oxydirend, wenn gleichzeitig etwas schweflige Säure vorhanden ist, die dann zugleich mit dem Farbestoffe oxydirt wird.

Noch mag schliesslich eines interessanten Vorkommens von Antozon in der Natur Erwähnung geschehen. Die dunkelblauen Stücke des Flussspaths von Wölsendorf verbreiten beim Zerreiben einen eigenthümlichen Geruch, den man chlorähnlich nannte und von vorhandener unterchloriger Säure ableitete. Neuere Untersuchungen haben nun dargethan, dass der Geruch von Antozon herrührt; verreibt man nämlich den Flussspath mit Wasser, so findet man dann in dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd. Welchem Umstande das Antozon des Minerals die grosse Beständigkeit verdankt, ist nicht klar [1]).

[1]) Ich habe absichtlich die Literatur über activen Sauerstoff nicht ausführlich mitgetheilt, es genügt zu sagen, dass seit dem Jahre 1840 fast alle Jahrgänge der chemischen Journale Abhandlungen von Schönbein und Anderen über activen Sauerstoff enthalten. Die neusten Abhandlungen finden sich im Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 86; Bd. LXXXVI, S. 65 u. S. 129; Bd. LXXXVIII, S. 460; Bd. LXXXIX, S 1.

Wasserstoff.

Literatur: Scheele, Crell's Ann. 1785, Bd. II, S. 229 u. 291. — Cavendish, ebenda. 1785, Bd. I, S. 324. — Watt, ebenda. 1788, Bd. I, 314. — Meusnier u. Lavoisier, ebenda. 1788, Bd. I, S. 354, 441, 528. — Lavoisier, System der antiphlogistischen Chemie, übersetzt von Hermbstädt, S. 123.

Hydrogenium. — Zeichen: H. — Aequivalent, Mischungsgewicht, Atomgewicht 1 (O = 8 oder Θ = 16) oder 12,5 (O = 100). Die Chemiker, welche H (ᵛH, 1 Vol.-Atom) = 6,25 setzen (O = 100), bezeichnen das Aequivalent (12,5) mit H (1 Doppelatom, Aeq.-Atom). — Specif. Gewicht 1, oder 0,06926 (gefunden, atmosphärische Luft = 1), 0,0691 (berechnet zu $^1/_{16}$ des specif. Gewichts des Sauerstoffs); 0,0625 (Sauerstoff = 1, berechnet).

Der Wasserstoff ist, wie der Sauerstoff, ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, das sich aber von dem Sauerstoffgase sofort durch seine Brennbarkeit unterscheiden lässt. Lange Zeit mit anderen brennbaren Gasen verwechselt, wurde das Gas zuerst von Cavendish, im Jahre 1766, als ein eigenthümliches brennbares Gas beschrieben, und Lavoisier gab ihm später, weil bei dem Verbrennen desselben Wasser entsteht, den Namen *Hydrogène* (*Hydrogenium*, von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich bilde, erzeuge), den man durch Wasserstoff verdeutscht hat.

Bis auf eine äusserst kleine Menge Wasserstoffgas, welche in der atmosphärischen Luft vorhanden ist und welche zum Theil durch den Athmungsprocess in dieselbe gelangt (Pettenkofer und Voit), kommt der Wasserstoff auf der Erde nur in chemischer Verbindung vor. Er macht einen Bestandtheil des Wassers aus, das zu $^8/_9$ aus Sauerstoff, $^1/_9$ aus Wasserstoff besteht und ist ein Bestandtheil aller organischen Körper.

Fast immer wird der Wasserstoff aus Wasser abgeschieden, wenn man das Element im freien Zustande haben will. Man lässt auf Wasser Körper wirken, deren Vereinigungsstreben gross genug ist, um die Deplacirung des Wasserstoffs zu veranlassen.

Die Metalle Natrium und Kalium, welche ein so geringes specif. Gewicht haben, dass sie auf Wasser schwimmen, sind solche Körper. Bringt man in den mit Wasser gefüllten Cylinder, Fig. 30, ein erbsengrosses Stück Natrium, so steigt dies in dem Wasser auf und der Cylinder füllt sich nach und nach mit Wasserstoffgas, indem das Metall verschwindet. Zum Gelingen dieses interessanten Versuches sind gewisse Handgriffe und Vorsichtsmaassregeln erforderlich. Der Cylinder werde nicht zu gross genommen; man lasse beim Füllen desselben mit Wasser keine Luftblase zurück und befestige den Cylinder mittelst des Halters so, dass die Mündung nur sehr wenig in das

Wasser des Tellers taucht. Das Natrium muss rein, völlig metallglänzend sein (am besten aus dem Inneren eines grösseren Stückes herausgeschnitten); man wickelt es in ein Stückchen Papier, nachdem es zuvor durch Fliesspapier von anhängendem Steinöl befreit ist, unter welchem es aufbewahrt wird, und schiebt es mit Hülfe einer Pincette rasch unter den Cylinder. Böttger hat daraufaufmerksam gemacht, dass bei dem Versuche manchmal eine heftige Explosion stattfindet, welche den Cylinder zerschmettern kann, wenn derselbe gross ist; man thut deshalb wohl, den Apparat unmittelbar nach dem Einbringen des Natriums mit einem Handtuche zu bedecken; eine Vorsichtsmaassregel, die überhaupt stets anzuwenden ist, namentlich bei Vorträgen, wenn die Möglichkeit einer Explosion vorliegt [1]).

Fig. 30.



Die Zersetzung des Wassers durch Natrium ist ein interessantes Beispiel einer Zersetzung durch Substitution. Das Natrium tritt an die Stelle des Wasserstoffs, deplacirt den Wasserstoff, weil das chemische Vereinigungsstreben zwischen Natrium und Sauerstoff stärker ist, als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff; das entstehende Natriumoxyd (Natron) löst sich in dem vorhandenen Wasser:

Natrium Wasserstoff + Sauerstoff	geben	Wasserstoff Natrium + Sauerstoff.

Das Wasser besteht, wie oben gesagt, aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, bei seiner Zersetzung durch Natrium treten an die Stelle von 1 Gewichtstheil Wasserstoff 23 Gewichtstheile Natrium; 1 Gewichtstheil Wasserstoff wird also durch 23 Gewichtstheile Natrium vertreten, 23 Natrium sind das Aequivalent für 1 Wasserstoff:

$$\text{Na und HO} \quad \text{geben} \quad \text{H und NaO.}$$

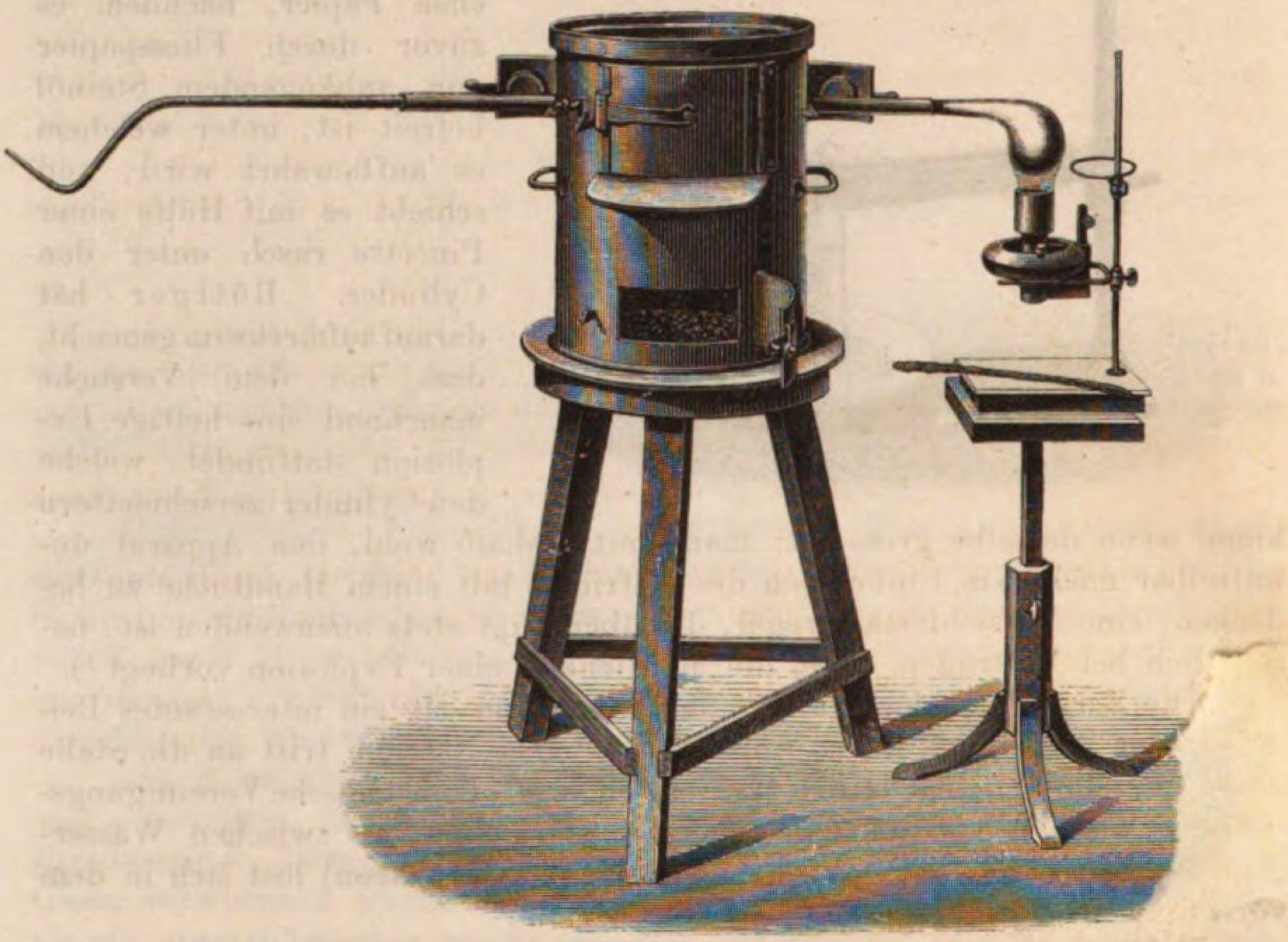
Da Natrium und Kalium kostbare Metalle sind, so wird die Zersetzung des Wassers durch dieselben nicht ausgeführt, um Wasserstoffgas für irgend eine Verwendung darzustellen.

Wie Natrium und Kalium das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Die Ursache dieser Explosion ist noch unerklärt. Ehe Böttger von der Explosion geredet hatte, war auch mir zweimal der Cylinder zertrümmert worden, als ich altes, lange Zeit unter Steinöl aufbewahrtes Natrium angewandt hatte. Das Kalium wird bekanntlich bei längerer Aufbewahrung ebenfalls explosiv. Es fällt mir dabei ein Versuch ein, den ich vor einer langen Reihe von Jahren in der chemischen Fabrik in Schönebeck sah. Ein Stückchen Natrium wurde auf Wasser geworfen, das sich in einer Untertasse befand, und dann mit einem Stocke unter das Wasser gedrückt; es erfolgte eine äusserst heftige Explosion und die Tasse wurde zerschlagen.

zersetzen, so zersetzen es Eisen und viele andere Metalle bei Rothglühhitze. Leitet man z. B. Wasserdampf über glühendes Eisen, so nimmt das Eisen den Sauerstoff aus dem Wasser weg und Wasserstoff wird frei. Den Apparat für diesen, ebenfalls sehr interessanten Versuch zeigt Fig. 31.

Fig. 31.



Durch zwei Oeffnungen in der Seitenwand des chemischen Ofens (Windofens) ist ein eisernes Rohr gesteckt (ein Flintenlauf kann als solches dienen), in welches man ein Bündel Eisendraht geschoben hat, so dass es in die Mitte des Ofens zu liegen kommt. An dem einen Ende des eisernen Rohrs ist eine Retorte, worin sich Wasser befindet, an dem anderen Ende ein Gasleitungsrohr befestigt. Wird nun das Rohr, und mit ihm das Bündel Eisendraht, zum lebhaften Rothglühen erhitzt, und das Wasser in der Retorte zum Sieden gebracht, so erfolgt die Zersetzung des über das Eisen gehenden Wasserdampfs; es entweicht Wasserstoffgas, das unter die Brücke einer pneumatischen Wanne oder in einen Gasbehälter geleitet werden kann. Soll der Versuch beendet werden, so muss man das Gasleitungsrohr rasch aus dem Wasser bringen, resp. die Wanne wegnehmen, oder man muss die Verbindung der Retorte mit dem Rohre öffnen, damit nicht das Wasser der Wanne in das Rohr zurücktrete. Der Eisendraht findet sich nach dem Versuche mit einer Kruste von krystallinischem Eisenoxydoxydul überzogen, welche sich ablöst, wenn man das Drahtbündel biegt. Bei dem Apparate, welchen ich in den Vorträgen benutze (er stammt aus alter Zeit), ist die Retorte von Kupfer, das Gasleitungsrohr von Messing und beide sind durch Verschraubung mit dem Rohre verbunden. Man kann aber sehr gut auch eine Glasretorte und eine gerade Glasröhre anwenden, welche

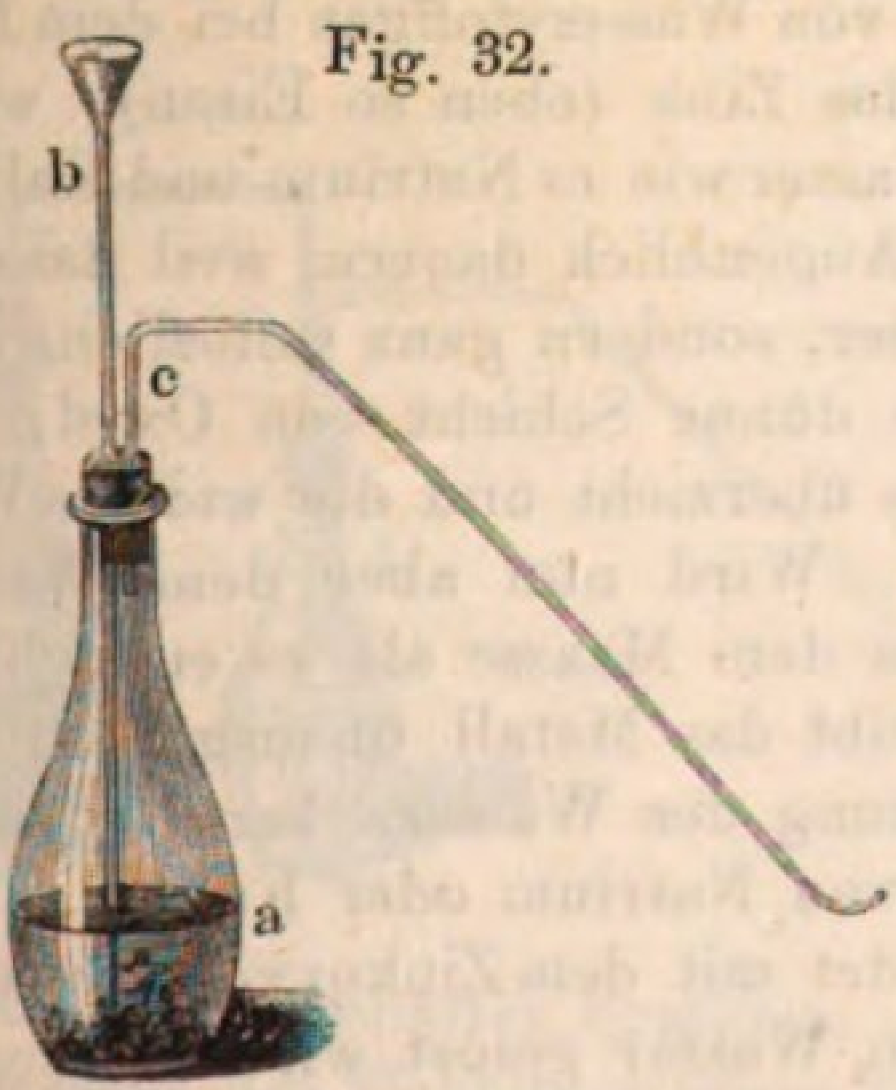
durch eine Röhre von vulcanisirtem Kautschuk verlängert ist, und beide mittelst durchbohrter Körke in dem eisernen Rohre befestigen. Ist die Retorte tubulirt, so braucht man nur den Tubulus zu öffnen, wenn der Versuch beendet werden soll.

So interessant dieses Verfahren der Gewinnung von Wasserstoffgas ist, so unbequem ist es; man hat glücklicherweise nicht nöthig, dasselbe zur Bereitung des Gases zu benutzen, da es ein weit bequemeres Verfahren giebt. Uebergiesst man Eisen (z. B. kleine eiserne Nägel) in einem Glase mit Wasser, so findet keine Entwickelung von Wasserstoffgas statt, giebt man aber dem Wasser etwas Schwefelsäure hinzu, oder wendet man anstatt des Wassers ein Gemisch von Wasser und Schwefelsäure an (verdünnte Schwefelsäure), so tritt lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas ein. Wie mit Eisen verhält es sich auch mit Zink. Metallisches Zink, das man mit Wasser übergiesst, veranlasst nicht die Entwickelung von Wasserstoffgas, sogleich aber, wenn man Schwefelsäure zugiebt oder das Gemisch von Wasser und Schwefelsäure anwendet. Da das mittelst Zink entwickelte Wasserstoffgas reiner ist, als das mittelst Eisen entwickelte, so benutzt man in den Laboratorien stets Zink, nie Eisen, wenn Wasserstoff dargestellt werden soll.

Die Zerkleinerung des Zinks für den Zweck geschieht durch eine Operation, welche das Körnen genannt wird. Man schmilzt das Zink und giesst es im geschmolzenen Zustande, in einem dünnen Strahle in einen Eimer voll Wasser, während man das Wasser tüchtig durchrührt. Anstatt des gekörnten Zinks kann man auch zerschnittenes Zinkblech (Abfälle) anwenden. Die concentrirte Schwefelsäure wird mit 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnt, indem man dieselbe in einem dünnen Strahle in das Wasser giesst, dies ebenfalls tüchtig rührend. Man giesse nicht, umgekehrt, das Wasser in die Säure.

Man giebt das Zink in eine sogenannte Gasentwickelungsflasche, etwa von der Gestalt, wie sie Fig. 32 zeigt, und verschliesst dieselbe mit dem Korke, durch dessen zwei Durchbohrungen die Trichterröhre *b* und das Gasleitungsrohr *c* hindurchgehen. Die erstere Röhre, welche bis fast auf den Boden der Flasche hinabreichen muss, dient zum Eingiessen der verdünnten Säure. Fehlt es an einer Trichterröhre, so ersetzt man dieselbe durch eine gerade, nicht zu enge Glasröhre und steckt auf diese einen kleinen Glastrichter. Sollten die Röhren nicht dicht im Korke schliessen, so verkittet man die Fugen mit geschmolzenem Siegellack oder erweichter Gutta-Percha und mit diesen überzieht man auch den Kork, wenn derselbe keinen luftdichten Verschluss gewähren würde.

Fig. 32.



Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, giesst man von der verdünnten erkalteten Schwefelsäure so viel in die Flasche, dass die untere Oeffnung der Trichterröhre davon abgesperrt wird. Unter lebhaftem Aufbrausen entweicht Wasserstoffgas; man fängt es entweder in Glascylindern

mittelst der pneumatischen Wanne auf, oder leitet es in einen Gasbehälter. Das zuerst auftretende Gas ist begreiflich mit der Luft des Apparates gemengt; man lässt es weggehen. Sobald die Gasentwicklung schwächer wird, giesst man wiederum etwas Säure in die Flasche; sollte im Gegentheil die Entwicklung zu stürmisch werden, die Flasche sich sehr erhitzen, so mässigt man die Entwicklung durch Eingiessen von kaltem Wasser. Zu stürmische Reaction tritt namentlich leicht ein, wenn man die verdünnte Schwefelsäure nicht gehörig abgekühlt auf das Zink giesst.

Das Wasserstoffgas, was auf diese Weise erhalten wird — man zeige seine Brennbarkeit — rührt von der Zersetzung des mit der Schwefelsäure chemisch verbundenen Wassers, des sogenannten Hydratwassers her:

$$HO,SO_3 \text{ und } Zn \text{ geben: } ZnO,SO_3 \text{ und } H.$$

Der Wasserstoff des Schwefelsäurehydrats (man erinnere sich, dass die concentrirte Schwefelsäure Schwefelsäurehydrat enthält) wird von dem Zink deplacirt; 32,5 Zink treten an die Stelle von 1 Wasserstoff; es findet Substitution von Zink für Wasserstoff statt. Das schwefelsaure Zinkoxyd, welches entsteht, ist ein Salz, das Schwefelsäurehydrat kann, wie wir wissen, auch als ein Salz betrachtet werden, in welchem Wasser die Rolle einer Base spielt, als schwefelsaures Wasserstoffoxyd; man kann also sagen: schwefelsaures Wasserstoffoxyd und Zink geben schwefelsaures Zinkoxyd und Wasserstoff.

Die Schwefelsäure muss durchaus verdünnt angewandt werden; aus concentrirter Schwefelsäure entwickelt Zink nicht Wasserstoff. Der Grund ist, dass schwefelsaures Zinkoxyd von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst wird, also, wenn es entstanden, einen Ueberzug auf dem Metalle bildet, der die Wirkung zwischen Metall und Säure hindert. Ist hinreichend Wasser vorhanden, so löst sich das entstandene Salz sogleich auf, die Oberfläche des Metalls bleibt metallisch, kann dauernd auf das Säurehydrat wirken.

Man erklärt auch wohl das Auftreten von Wasserstoffgas bei dem Processe noch auf andere Weise. Man sagt, das Zink (eben so Eisen), wenn es in Wasser gebracht wird, zersetzt das Wasser wie es Natrium und Kalium thun, aber die Zersetzung kann nur einen Augenblick dauern, weil das entstandene Zinkoxyd nicht löslich ist in Wasser, sondern ganz unlöslich, weil also die entstandene, wenn auch noch so dünne Schicht von Oxyd, das darunter befindliche Metall wie ein Firniss überzieht und die weitere Wirkung des Metalls auf das Wasser hindert. Wird nun aber dem Wasser ein Körper zugegeben, welcher das Oxyd in dem Maasse als es entsteht in eine lösliche Verbindung verwandelt, so bleibt das Metall unausgesetzt mit dem Wasser in Berührung, und die Zersetzung des Wassers kann eben so gut fortschreiten, wie bei der Anwendung von Natrium oder Kalium. Ein solcher Körper ist die Schwefelsäure, sie bildet mit dem Zinkoxyde schwefelsaures Zinkoxyd, das von dem vorhandenen Wasser gelöst wird.

Auch auf Rechnung des prädisponirenden Vereinigungsstrebens der Säure (Seite 36) bringt man das Auftreten des Wasserstoffs bei unserem Processe. Man sagt: die Schwefelsäure findet Zink vor, also einen Körper, mit welchem sie sich nicht verbinden kann, denn das Zink ist keine Base; durch ihre Neigung, sich mit einer Base zu verbinden, veranlasst sie aber, dass das Zink das Wasser zersetzt, mit dessen Sauerstoff eine Base, das

Zinkoxyd bildet, mit dem sie sich vereinigt; in Folge davon wird der Wasserstoff des Wassers frei.

Anstatt der oben abgebildeten Flasche kann als Gasentwickelungsgefäss für unseren und für ähnliche Zwecke eine Woulf'sche Flasche dienen (Seite 152), wie sie Fig. 33 zeigt. Man vermeidet dabei den doppelt durchbohrten Kork oder Kautschukpfropfen (Seite 125, Anmerkung 2). An dem horizontalen Schenkel des Ableitungsrohrs wird ein passendes gläsernes Gasleitungsrohr mittelst eines Kautschukröhrchens befestigt, oder man benutzt ohne Weiteres als Gasleitungsrohr eine Kautschukröhre, so z. B. wenn das Gas in den Gasbehälter geleitet werden soll (Seite 151).

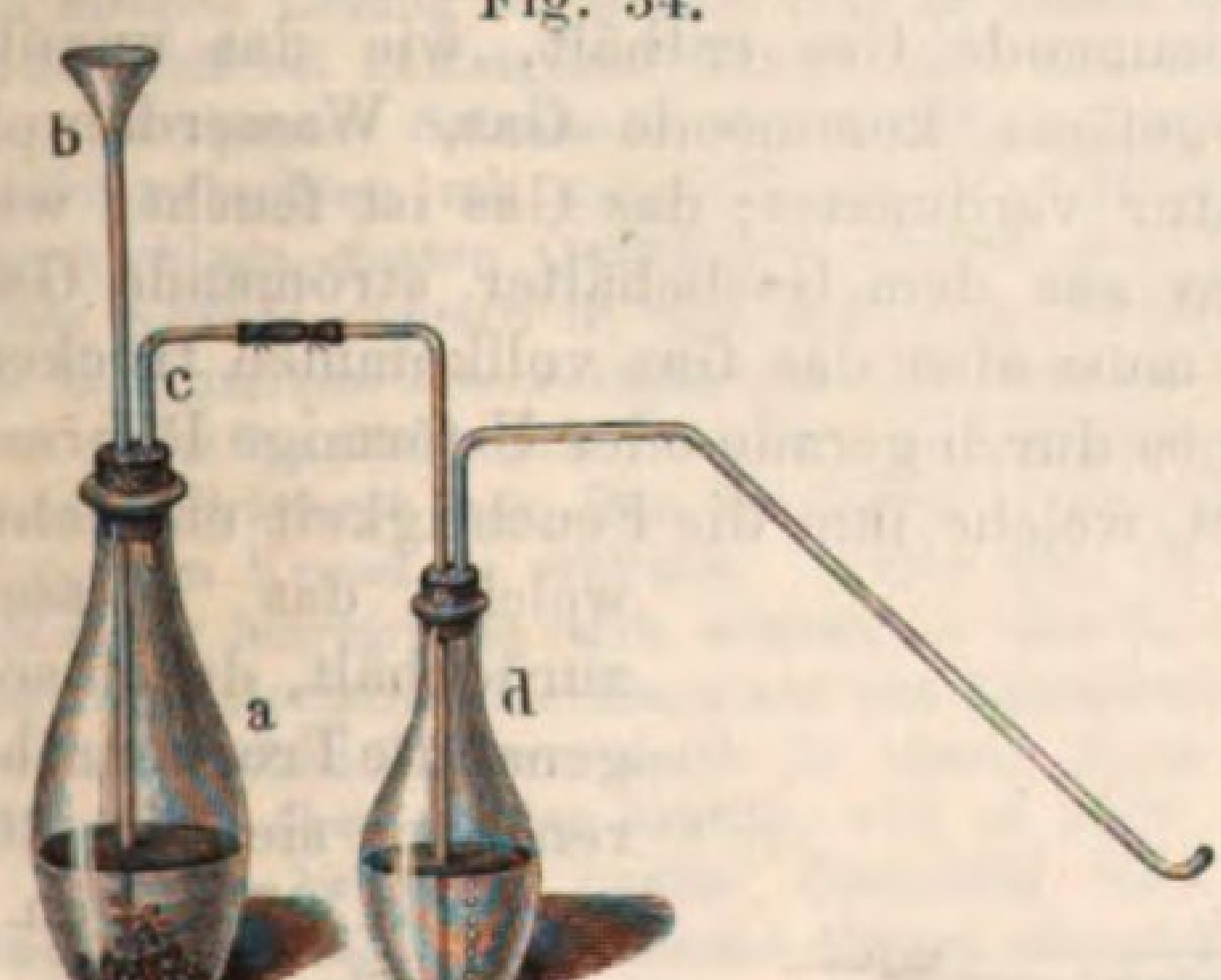
Fig. 33.



Bei der lebhaften Entwickelung des Wasserstoffgases aus der sauren Flüssigkeit werden stets kleine Tropfen der letzteren in die Höhe gerissen und gelangen so zunächst in den Schenkel der Glasröhre, welcher durch den Kork hindurch in das Entwickelungsgefäss hineingeht. Auch verdichtet sich darin der Wasserdampf, welcher dem Gase reichlich beigemengt ist, in Folge davon, dass sich der Inhalt des Gasentwickelungsgefässes erwärmt. Auf eine sehr einfache Weise wird verhindert, dass die Tropfen in dieser Röhre von dem Gase weiter fortgeschoben werden; man schneidet nämlich den fraglichen Schenkel der Röhre unten schräg ab, die Tropfen fallen dann in das Entwickelungsgefäss zurück. Denselben Zweck erfüllt eine seitliche Oeffnung in dem Schenkel, dicht unter dem Korke.

Am sichersten befreit man aber das Gas von mitgerissenen Theilchen der Flüssigkeit, indem man es, ehe es seiner Bestimmung zugeführt wird, eine Waschflasche passiren lässt, wie es aus Fig. 34 und Fig. 35 (Fig. 35 a. f. S.) ersichtlich ist.

Fig. 34.

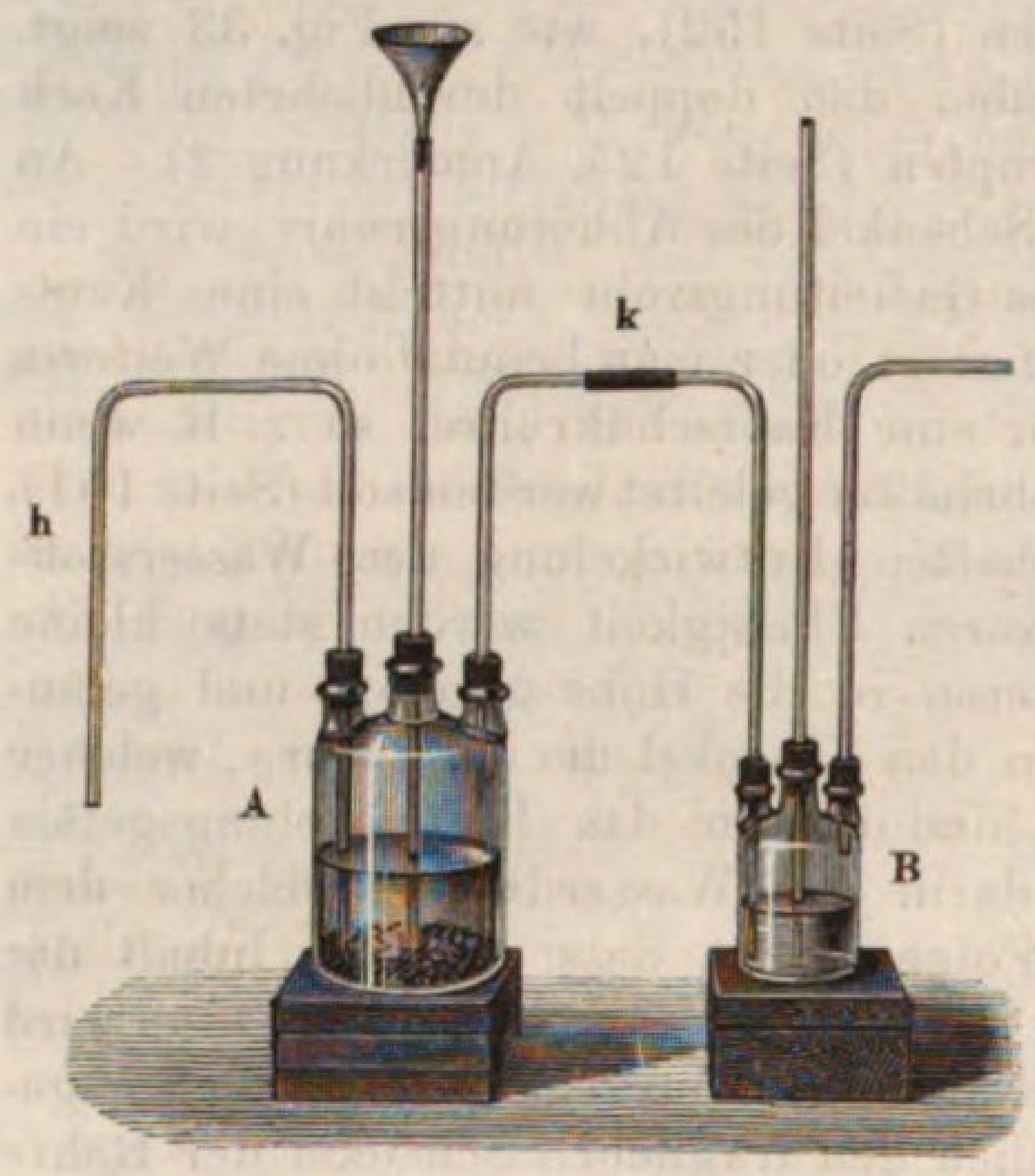


Die Waschflasche enthält Wasser, Kalkmilch oder verdünnte Natronlauge. Ob das Waschen des Gases nothwendig ist oder nicht, hängt von der Verwendung desselben ab. Sollen Cylinder mit dem Gase auf der Brücke der pneumatischen Wanne gefüllt werden, für später anzugebende Versuche, so ist die Waschflasche überflüssig, weil das Gas in der Wanne und im Cylinder durch Wasser geht. Soll das Gas in Gasbehälter kommen, so muss man es waschen, oder man muss dem Wasser des Behälters etwas Kalkmilch oder Natronlauge zusetzen, um etwa mitgeführte Säure zu neutralisiren und so das Metall des Behälters vor deren nachtheiliger Wirkung zu schützen.

An dem Apparate Fig. 35 hat die als Gasentwickelungsgefäss dienende Woulf'sche Flasche die Einrichtung, dass man aus derselben die während des Processes entstehende Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd entfernen kann, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. In

dem einen Tubulus der Flasche ist nämlich die Röhre *h* befestigt; drückt man nun die Kautschukverbindung *k* mit den Fingern zusammen, um den Durchgang des Gases zu hindern, so wird die Lösung des Zinksalzes durch den Druck des sich entwickelnden Gases aus der Röhre *h* herausgetrieben. Bei der Zusammensetzung des Apparats wird nun eine bedeutende Menge von Zink in die Flasche gegeben; hört dann die Gasentwickelung auf, weil die eingegossene und nachgegossene Säure gesättigt ist, so entfernt man die Salzlösung auf angegebene Weise — man fängt sie begreiflich in einem untergestellten Gefässe auf — und giesst von Neuem verdünnte Säure ein. Dies kann so oft wiederholt werden, als noch Zink vorhanden ist, und man kann so stundenlang das Gas entwickeln. Um die Zweckmässigkeit dieser einfachen Vorrichtung würdigen zu können, muss man wissen, dass erneutes Eingiessen von Säure wenig oder nichts fruchtet, so lange sich die concentrirte Salzlösung über dem Zinke befindet. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass der Schenkel der Röhre *h*, welcher durch den Kork geht, nicht völlig so weit in die Flasche hinabreichen darf, als die Trichterröhre.

Fig. 35.



Das aus der Waschflasche kommende Gas enthält, wie das unmittelbar aus dem Gasentwickelungsgefässe kommende Gas, Wasserdampf, weil das Wasser bei jeder Temperatur verdunstet; das Gas ist feucht, wie man sagt. Ebenso ist natürlich das aus dem Gasbehälter strömende Gas feucht. Für manche Verwendungen muss aber das Gas vollkommen trocken sein. Um es zu trocknen, leitet man es durch gerade oder U-förmige Röhren, in denen sich eine Substanz befindet, welche ihm die Feuchtigkeit entzieht, welche das Wasser zurückhält, durch sogenannte Trockenröhren, wie sie Fig. 36 und Fig. 37 zeigen.

Fig. 36.

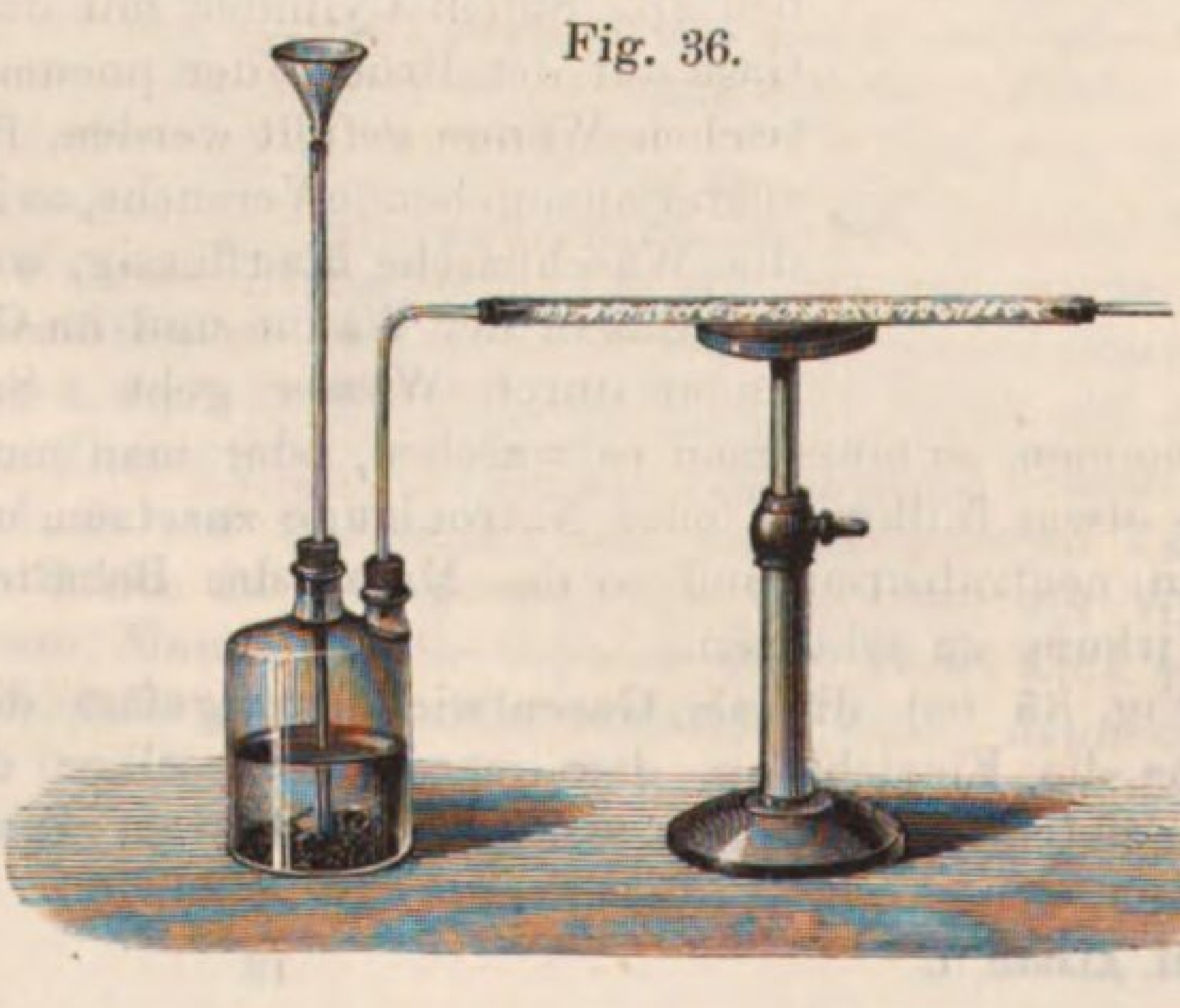
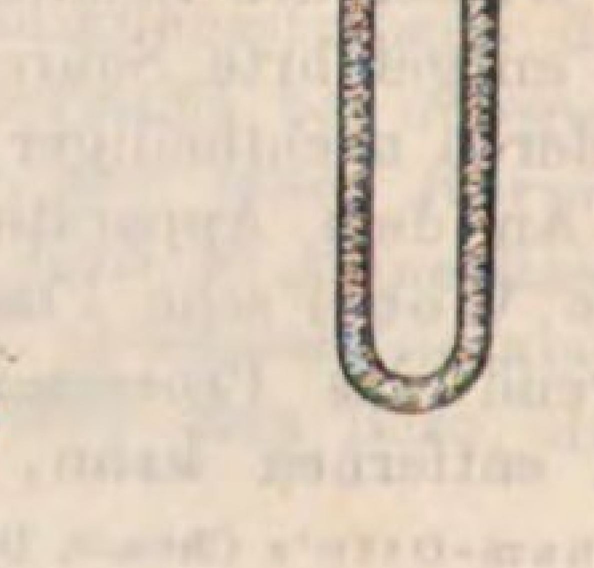


Fig. 37.



Die am häufigsten zum Trocknen angewandten Substanzen sind Chlorcalcium und concentrirte Schwefelsäure, welche beide mit grosser Begierde Feuchtigkeit aufnehmen. Das Chlorcalcium (ein Haloidsalz) wird in etwa erbsengrossen Stücken, frei von feinem Pulver, in die Röhren gebracht. Das Einbringen muss rasch geschehen, damit das Salz dabei nicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Gewöhnlich legt man zwischen das Salz und die Körke mit den zuleitenden und ableitenden Röhren, also an beide Enden der Trockenröhre, einen Pfropf von lockerer Baumwolle [1]).

Soll Schwefelsäure (sogenannte englische, nicht rauchende) zum Trocknen dienen, so füllt man eine U-förmige Röhre mit Stückchen Bimsstein, und tröpfelt dann von der Säure so viel in die Röhre, als der Bimsstein aufzusaugen vermag, nicht mehr [2]). Gerade Trockenröhren sind hier nicht zulässig, da die Säure nicht mit Kork in Berührung kommen darf, was bei solchen Röhren kaum zu verhüten ist [3]). Wie man die U-förmigen Röhren beim Gebrauche aufzuhängen pflegt, ergiebt sich aus der unten folgenden Figur 38. Durch Auswaschen und Ausglühen wird der benutzte Bimsstein wieder brauchbar zum Füllen der Röhren.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass das, was eben über Waschen und Trocknen des Wasserstoffgases gesprochen worden ist, auch im Allgemeinen für andere Gase gilt, aber es muss bemerkt werden, dass ausser Chlorcalcium und Schwefelsäure noch verschiedene andere Substanzen zum Trocknen von Gasen anwendbar sind, so Kalihydrat, entwässerter Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), wasserfreie Phosphorsäure. Das erstere

[1]) Zur Bereitung des Chlorcalciums für unseren Zweck operirt man auf folgende Weise. Man löst weissen Marmor oder Kreide (kohlensauren Kalk) in Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), so lange noch Aufbrausen stattfindet und bis etwas davon ungelöst bleibt, lässt die trübe Flüssigkeit einige Zeit in der Wärme stehen und filtrirt dann. Die filtrirte Lösung verdampft man in einem blanken eisernen Kessel und trocknet sie schliesslich bei gesteigerter Temperatur und ohne sie zu rühren in dem Kessel ein, so dass eine poröse Salzmasse zurückbleibt. Diese zerkleinert man, siebt sie durch einen Blechdurchschlag mit passend grossen Oeffnungen, beseitigt mittelst eines anderen Durchschlags, dessen Oeffnungen kleiner sind, das feinere Pulver und bringt die gröberen Körner sogleich in eine dicht zu verschliessende Flasche mit weiter Mündung. Die Operationen des Zerkleinern und Siebens müssen sehr rasch und während das Salz noch heiss ist, ausgeführt werden, es wird sonst feucht, ja zerfliesst. Es ist gut, das körnige Präparat vor dem Einfüllen in das Gefäss nochmals unter vorsichtigem Umrühren im Kessel zu erhitzen. Wenn man die beim Eindampfen der Lösung bleibende Salzmasse hinreichend stark erhitzt, in dem Kessel oder in einem Tiegel, so schmilzt sie, und wird die Schmelze dann auf ein Eisenblech ausgegossen, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Auch in dieser Form wird das Präparat wohl benutzt, es wirkt dann aber minder kräftig, weil es nicht porös ist.

[2]) Der bekannte poröse Bimsstein wird in erbsengrosse oder etwas grössere Stücke zerschlagen, das feinere Pulver abgesiebt. Da er Chloride enthält, welche Veranlassung geben zum Auftreten von Chlorwasserstoffsäure, sobald man ihn mit Schwefelsäure benetzt, so müssen die Stücke vorbereitet werden, ehe man sie in die Röhre bringt. Man befeuchtet sie mit Schwefelsäure und glüht sie in einem sogenannten hessischen Schmelztiegel. Die Chloride werden dadurch zerstört, es entstehen Schwefelsäure-Salze aus denselben, welche für unseren Zweck nicht schaden.

[3]) von Babo empfiehlt statt des Bimssteins grössere böhmische Glasperlen; hierzu müssen aber die Röhren gerade, liegende, sein, weil sich in den U-förmigen Röhren die von den nicht porösen Perlen abfliessende Säure unten, in der Biegung, ansammelt. Die Röhren werden, um Körke zu vermeiden, an beiden Enden ausgezogen. Man erkennt, dass solche Röhren zerbrochen werden müssen, sobald die Schwefelsäure unwirksam geworden ist; man wendet sie an, wenn nur Spuren von Feuchtigkeit aus einem Gase zu entfernen sind.

wird, wie das Chlorcalcium, in Stücken in die Röhren gebracht, mit der Phosphorsäure bepudert man Stücken Bimsstein, der entwässerte Kupfervitriol kommt auf folgende Weise zur Anwendung. Man tränkt Stückchen Bimsstein mit einer concentrirten Lösung des Vitriols und erhitzt sie, bis das Krystallwasser des Salzes völlig ausgetrieben ist; der poröse Stein ist dann mit wasserfreiem Salze imprägnirt, das ausserordentlich trocknend wirkt.

Wie die Natur des Gases über die Flüssigkeit entscheidet, welche in die Waschflasche kommt, so entscheidet zunächst auch die Natur des Gases über die Substanzen, welche zum Trocknen benutzt werden, aber es kommt hierbei ausserdem die Menge des Gases und der Grad der Feuchtigkeit des Gases in Betracht, und ob absolute Trockenheit des Gases erfordert wird. Auch die Ausdehnung der Trockenapparate richtet sich begreiflich nach diesen Umständen; reicht eine Trockenröhre nicht aus, so müssen mehrere genommen werden. Sind Trockenröhren überhaupt allein nicht genügend, weil sie zu wenig Substanz fassen, so füllt man die trocknenden Substanzen in Woulf'sche Flaschen oder in aufrechtstehende cylindrische Gefässe mit einer seitlichen Oeffnung unten. Das Gas tritt durch diese Oeffnung ein, steigt in die Höhe, über die trocknende Substanz gehend, und wird aus der oberen Oeffnung abgeleitet, entweder direct zur Verwendung oder, wenn nöthig, erst noch durch Trockenröhren. So beseitigt man oft erst einen Theil der Feuchtigkeit durch billigere, wenn auch weniger wirksame Substanzen, den letzten Rest dann durch die kräftigst trocknenden Substanzen. Grössere Mengen von Gas lässt man zweckmässig durch ein abgekühltes Gefäss gehen, ehe man es in den Trockenapparat treten lässt, damit sich in jenem ein Theil des Wasserdampfs verdichte.

Nur bei Anwendung von ganz reinem Zink und ganz reiner Schwefelsäure ist das erhaltene Wasserstoffgas rein; bei Benutzung des gewöhnlichen Zinks des Handels und der gewöhnlichen Schwefelsäure geben deren Verunreinigungen Anlass zum Auftreten von grösseren oder kleineren Spuren gasförmiger Verbindungen, die sich dem Wasserstoffgase beimischen. Auch durch ein unzweckmässiges Verfahren der Entwickelung des Gases kann es verunreinigt werden. Man erkennt unreines Gas an seinem mehr oder weniger widrigen Geruche; das reine Gas ist vollkommen geruchlos. Enthält das Zink Arsen oder die Schwefelsäure arsenige Säure, was häufig der Fall, so kommt Arsenwasserstoffgas in das Gas, indem Wasserstoff sich mit dem Arsen verbindet. Auf gleiche Weise wird das Gas durch Phosphorwasserstoffgas verunreinigt, wenn das Zink Phosphormetall enthält. Beide gasförmige Verbindungen ertheilen dem Gase einen widrigen knoblauchartigen Geruch [1]. Findet sich in dem Zinke Schwefeleisen (oder Schwefelzink?), so entwickelt sich mit dem Wasserstoffe Schwefelwasserstoffgas; das Gas färbt Papier, das man mit Bleizuckerlösung befeuchtet hat, braun; Schwefelwasserstoff gelangt auch in das Gas durch Schwefelsäure, die nicht frei ist von schwefliger Säure; diese giebt nämlich mit

[1]) Das Zink in Platten, was jetzt hier im Handel vorkommt, ist so arsenhaltig, dass das mittelst desselben entwickelte Gas ausserordentlich reich ist an Arsenwasserstoffgas. Es kann zu allen Versuchen dienen, die man mit arsenhaltigem Wasserstoffgase anzustellen pflegt. Wir sind genöthigt, im Laboratorium die Abfälle von Zinkblech zu verwenden, sie liefern ein arsenfreies Gas. Arsenhaltiges Zink lässt sich nicht zu Blech walzen; dies spricht sehr für die Benutzung von Blech.

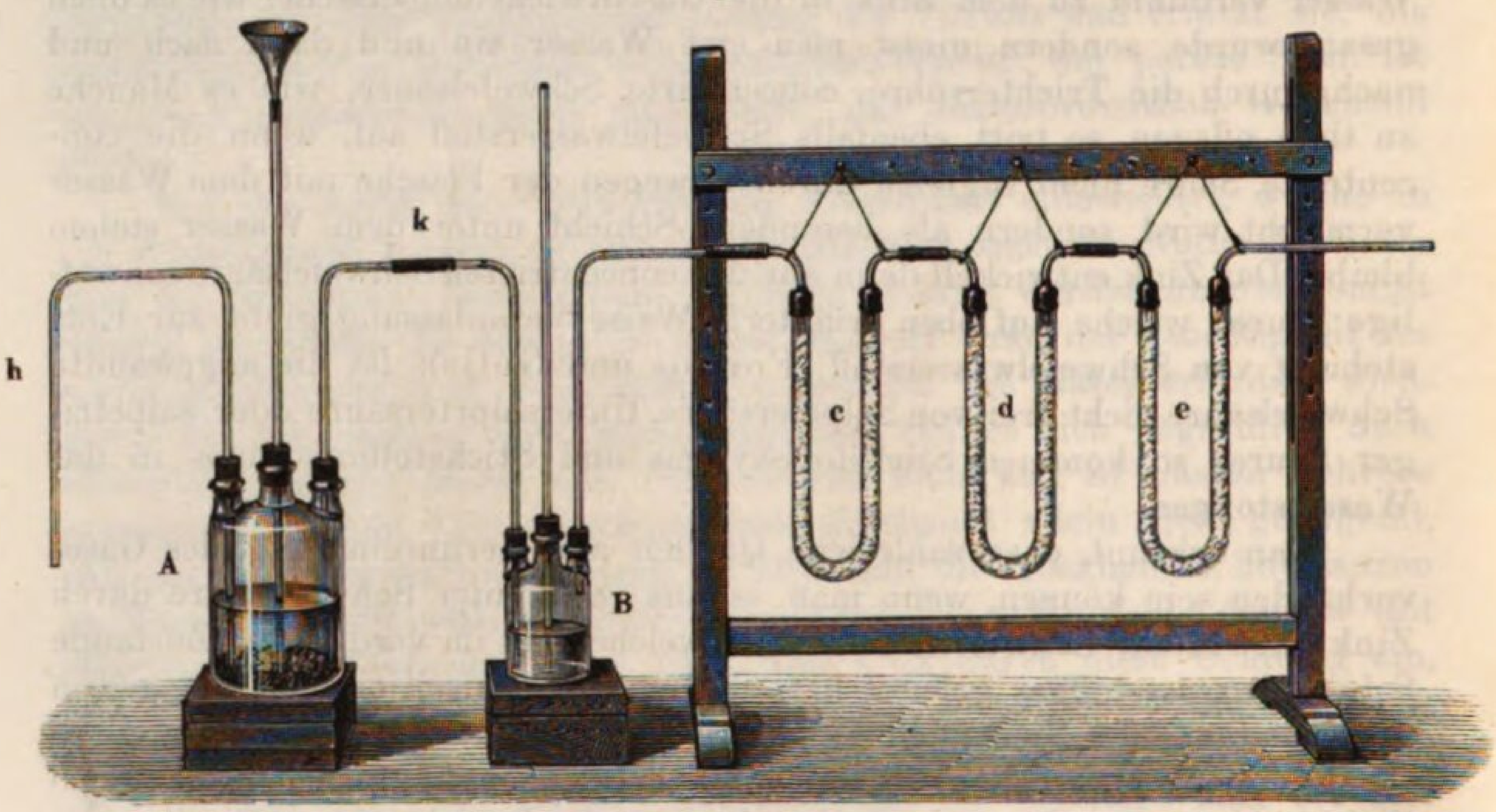
Wasserstoff im *statu nascendi* Schwefelwasserstoff. Die rauchende Schwefelsäure des Handels, das Vitriolöl, enthält häufig schweflige Säure, darf also nicht angewandt werden. Giebt man nicht die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt zu dem Zink in die Gasentwickelungsflasche, wie es oben gesagt wurde, sondern giesst man erst Wasser ein und dann nach und nach, durch die Trichterröhre, concentrirte Schwefelsäure, wie es Manche zu thun pflegen, so tritt ebenfalls Schwefelwasserstoff auf, wenn die concentrirte Säure nicht sogleich durch Bewegen der Flasche mit dem Wasser vermischt wird, sondern als besondere Schicht unter dem Wasser stehen bleibt. Das Zink entwickelt dann aus der concentrirten Schwefelsäure schweflige Säure, welche auf eben erläuterte Weise Veranlassung giebt zur Entstehung von Schwefelwasserstoff (Fordos und Gélis). Ist die angewandte Schwefelsäure nicht frei von Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetriger Säure, so kommen Stickstoffoxydgas und Stickstoffoxydulgas in das Wasserstoffgas.

Man erkennt, dass zahlreiche Quellen zur Verunreinigung des Gases vorhanden sein können, wenn man es aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickelt. Schwefelsäure, durch welche man im verdünnten Zustande Schwefelwasserstoffgas geleitet hat, die man dann nach einigen Tagen von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und hierauf in einer Porzellanschale eingedampft hat, giebt mit möglichst reinem käuflichen Zinke (also Zinkblech) ein für die meisten Zwecke genügend reines Gas. Ein Zeichen der Reinheit der Materialien ist übrigens Langsamkeit der Gasentwickelung; je unreiner Zink und Schwefelsäure sind, desto stürmischer entwickelt sich das Gas. Ohne Gefahr für die Reinheit des Gases kann man die Gasentwickelung bei Anwendung von reinem Zink und reiner Schwefelsäure dadurch lebhafter machen, dass man zu dem Zinke in der Gasentwickelungsflasche ein Stückchen Platin (Draht oder Blech) bringt. Das Platin bildet mit dem Zink eine Volta'sche Kette, in welcher das Zink das positive Element ist. Noch weit kräftiger wirkt ein Tropfen Platinlösung, den man mit der Schwefelsäure eingiesst. Aus der Platinlösung wird das Platin reducirt.

Für manche Verwendungen des Wasserstoffgases ist völlige Reinheit desselben unerlässlich, müssen die fremden Gase, welche ihm beigemengt sein können, bis auf jede Spur beseitigt werden. Dies geschieht dann auf ähnliche Weise wie die Beseitigung der Feuchtigkeit, indem man das Gas durch Röhren gehen lässt, worin sich Substanzen befinden, von denen die verunreinigenden Gase weggenommen werden (Seite 124, Anmerkung). Lässt man das Gas eine Waschflasche passiren, in welcher sich verdünnte Natronlauge befindet, dann eine Röhre, welche lockere Baumwolle oder Asbest enthält, die man mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd benetzt hat, dann eine Röhre, welche angefeuchtete Stücken von Aetzkali enthält, oder Stücken Bimsstein oder Glasstücken, die mit concentrirter Kalilauge getränkt oder befeuchtet sind, schliesslich einige Trockenröhren (Chlorcalcium-, Schwefelsäure-Röhren, oder Röhren mit Bimssteinstücken, welche mit entwässertem Kupfervitriol getränkt sind), so wird das Gas von Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff befreit, also sehr rein erhalten, wenn man Schwefelsäure zur Entwickelung anwandte, die frei war von Salpetersäure u. s. w., und es ist klar, dass man für ein so zu reinigendes Gas schon möglichst reine Materialien nimmt.

Auf welche Weise der Reinigungsapparat zusammengestellt wird, ergiebt sich aus Fig. 38. *A* die Entwickelungsflasche, *B* die Waschflasche,

Fig. 38.



c, *d*, *e* die verschiedenen Röhren, deren Zahl begreiflich noch vermehrt werden kann. Ich will bemerken, dass die Waschflasche nicht allein zum Waschen des Gases dient, sondern auch dazu vorhanden ist, den Gang der Gasentwickelung zu erkennen, an der Schnelligkeit, mit welcher die Gasblasen durch die Flüssigkeit hindurchgehen. Sie macht aus diesem Grunde einen sehr wesentlichen Theil des Apparats aus und wird bei jeder Gasentwickelung benutzt, wenn ein Gasstrom erforderlich ist, dessen Stärke, Geschwindigkeit, geregelt werden muss. Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass je complicirter der Apparat ist, desto mehr Luft sich in demselben befindet, dass also dann erst durch lange andauernde Gasentwickelung alle Luft von dem Gase verdrängt wird. Regnault [1]), welcher völlig luftfreies Gas, für die Wägung desselben, bedurfte, gab deshalb dem Apparate die Einrichtung, dass er luftleer gemacht werden konnte. Eine Waschflasche war dabei begreiflich nicht zu benutzen, sie war durch eine Röhre mit stark befeuchtetem Kalihydrat ersetzt.

Wie aus verdünnter Schwefelsäure kann Wasserstoffgas auch aus Salzsäure durch Zink entwickelt werden. Die Salzsäure ist Chlorwasserstoffsäure (HCl), das Zink deplacirt aus derselben den Wasserstoff:

$$\text{HCl und Zn geben ZnCl und H.}$$

Da aus der concentrirten Salzsäure Chlorwasserstoffsäuregas abdunstet, so muss die Säure so stark verdünnt werden, dass sie nicht mehr raucht. Wegen der häufigen Verunreinigung der Säure mit einer Arsenverbindung (Chlorarsen) ist es erforderlich, sie zuvor durch Schwefelwasserstoffgas von Arsen zu befreien, so wie begreiflich das resultirende Gas gereinigt werden muss, wenn es vollkommen rein sein soll.

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 425.

Wir verdanken Debray[1]) einen sehr einfachen und zweckmässigen Apparat, um mittelst verdünnter Salzsäure und Zink Wasserstoffgas nach Belieben für den Bedarf zu entwickeln. Er ersetzt den Gasbehälter. Fig. 39 zeigt denselben.

Die beiden Flaschen *A* und *B*, jede 5 bis 6 Liter fassend, sind durch

Fig. 39.



eine weite Kautschukröre mit einander in Verbindung gesetzt. In den seitlichen Tubulaturen, unten an den Flaschen, sind nämlich mittelst durchbohrter Körke kurze weite Glasröhren befestigt und auf diese ist die Kautschukröhre (von vulcanisirtem Kautschuk) geschoben. Die Flasche *A* enthält gekörntes Zink, auf einem Bette von Kohlenstücken, welches so dick ist, dass das Zink über der Tubulatur liegt. Die Mündung dieser Flasche ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen ein Hahnrohr *R* geht. Die Flasche *B* ist zu $^3/_4$ mit nicht rauchender Salzsäure gefüllt. Die Säure wird eingegossen, wenn *A* mit Zink gefüllt ist. Oeffnet man dann den Hahn *R*, so fliesst Säure zu dem Zink, es entwickelt sich Wasserstoffgas, das die Luft aus *A* treibt, dann rein ausströmt und durch das an das Hahnrohr befestigte Kautschukrohr zur Verwendung weiter geleitet werden kann. Schliesst man den Hahn *R*, so treibt das sich entwickelnde Gas die Säure zurück nach *B* und die Entwickelung hört auf. Die Flasche *A* erwärmt sich ein wenig bei anhaltender Wirkung des Zinks auf die Säure, und es verdunstet in Folge davon etwas Wasser. Damit das durch Verdichtung des Wasserdampfs entstehende Wasser nicht in dem Hahnrohre fortgeführt werden kann, hat dies dicht unter dem Korke (es reicht 5 bis 6 Centimeter in die Flasche) eine seitliche Oeffnung, das verdichtete Wasser fliesst dann immer durch die untere Oeffnung zurück. Das metallene Hahnrohr kann sehr wohl durch eine Glasröhre und Kautschukröhre mit Quetschhahn ersetzt werden[2]). Für sehr viele Verwendungen hat man nicht nö-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVI, S. 344.

[2]) Ein solcher Apparat dient in meinem Laboratorium zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, er übertrifft alle für diesen Zweck empfohlenen Apparate.

thig, das in diesem Apparate entwickelte Gas zu waschen und zu trocknen; man berücksichtige, dass es über eine grosse Masse von Zink gehen muss, ehe es austritt. Natürlich steht der weiteren Reinigung nichts entgegen.

Es ist oben gesagt worden, dass wie Zink so auch Eisen aus verdünnter Schwefelsäure (auch aus Salzsäure) Wasserstoffgas entwickelt (Seite 19), dass aber das mit Zink erhaltene Gas viel reiner sei. Selbst das reinste gewöhnliche Eisen, das Schmiedeeisen, enthält nämlich Kohlenstoff in chemischer Verbindung, und dieser giebt mit Wasserstoff unter den obwaltenden Umständen Kohlenwasserstoff. Auch enthält das Eisen häufiger als das Zink Phosphor, Schwefel und Arsen. Daher kommt es, dass mittelst Eisen entwickeltes Wasserstoffgas stets einen sehr widrigen Geruch hat, der vorzüglich von einem flüchtigen, ölartigen Kohlenwasserstoffe herrührt. Dieser kann beseitigt werden, wenn man das Gas durch concentrirte Schwefelsäure oder durch frisch geglühte Holzkohle gehen lässt, aber das Kohlenwasserstoffgas wird dadurch nicht vollständig entfernt. Daher benutzt der Chemiker Eisen nie zur Bereitung des Gases.

Vollkommen geruchloses, also sehr reines Wasserstoffgas wird erhalten, wenn man gekörntes Zink mit eisernen Nägeln gemengt in einer Gasentwickelungsflasche, welche Erhitzung zulässt, also in einem Kolben oder einer Kochflasche mit Natronlauge erhitzt (Runge). Das Eisen bildet mit dem Zink eine galvanische Kette, in welcher das Zink das positive Element ist; es wird Wasser zerlegt, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Zinke zu Zinkoxyd, das von der alkalischen Lösung gelöst wird, der Wasserstoff des Wassers tritt am Eisen gasförmig auf.

Sehr reines Wasserstoffgas resultirt auch bei der Zersetzung des Wassers durch eine Volta'sche (galvanische) Batterie (Seite 27, auch bei Wasser). Unter welchen Umständen dieser kostspielige Weg der Darstellung von Wasserstoffgas eingeschlagen wird, soll an den betreffenden Orten angeführt werden.

Das Wasserstoffgas ist, wie schon oben gesagt, farblos, geruchlos und geschmacklos. Es ist noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet worden, verhielt sich bei den Versuchen von Andrews wie Sauerstoffgas (Seite 134). Natterer unterwarf es einem Drucke von mehreren tausend Atmosphären, ohne dass Verflüssigung erfolgte [1]).

Von allen Körpern in der Natur hat das Wasserstoffgas das kleinste specifische Gewicht, die geringste Dichte, es ist, in üblicher Redeweise, der leichteste aller Körper. Berzelius und Dulong fanden das specif. Gewicht 0,0688 bis 0,0689 (atmosphärische Luft = 1,0000); Dumas und Boussingault fanden es später 0,0691 bis 0,0695, im Mittel 0,0693. Die neuesten Versuche von Regnault [2]) ergaben die Zahl 0,06926; 1 Liter wiegt demnach bei 760^{mm} B. und 0^{0} C. 0,089578 Grm. [3]), 1 Cubikmeter also 89,578 Grm.

Wie klein das specifische Gewicht des Gases ist, wie leicht das Gas ist, wird deutlich, wenn man sein Gewicht mit dem Gewichte des gleichen

[1]) Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Bd. XII, S. 199. Chem. Centralblatt 1854, S. 675. Auch mit Sauerstoffgas sind von Natterer Versuche angestellt worden.

[2]) Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 425. — [3]) In Berlin 0,089608 Grm. (Seite 134 Anmerkung).

Volumens bekannter Körper vergleicht. Es ist nahezu $14^1/_2$ mal leichter als atmosphärische Luft, 11160 mal leichter als Wasser, 151700 mal leichter als Quecksilber, 236000 mal leichter als Platin. Der Unterschied zwischen dem specifischen Gewichte des Gases und dem der Luft ist grösser, als der Unterschied zwischen dem specifischen Gewichte des Wassers und dem des Quecksilbers, denn das Wasser ist nur $13^1/_2$ mal leichter (weniger dicht) als Quecksilber.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases kann auch durch Rechnung ermittelt werden. Es vereinigen sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser. Enthält nun das Wasser auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff, so beträgt das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoffgas $^1/_8$ des Gewichtes von 1 Vol. Sauerstoffgas, also das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas $^1/_{16}$ des Gewichtes von 1 Vol. Sauerstoffgas. Erinnert man sich, dass die Gewichte gleicher Volumina die specifischen Gewichte sind (Seite 109), so ist das specifische Gewicht des Wasserstoffs $^1/_{16}$ vom specifischen Gewichte des Sauerstoffs, also $\frac{1,10563}{16} = 0,0691$. Die Zahl ist richtiger, als die durch den Versuch, durch Wägung des Wasserstoffgases, gefundene Zahl, wenn das Wasser wirklich aus 1 Gewthl. Wasserstoff und 8 Gewthln. Sauerstoff besteht und wenn unzweifelhaft das specifische Gewicht des Sauerstoffgases genauer als das des Wasserstoffgases durch Wägung ermittelt worden ist. In der That muss bei dem Wägen des Sauerstoffgases der Versuchsfehler kleiner sein, als beim Wägen des Wasserstoffgases, weil man bei gleichem Volumen mit einem weit grösseren Gewichte zu thun hat, und überdies lässt sich, nach unserem Dafürhalten, Sauerstoffgas leichter vollkommen rein erhalten als Wasserstoffgas. Das berechnete specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist also **0,0691**, und danach wiegt ein Liter des Gases **0,0893625** Grm.

Von Wasser wird das Wasserstoffgas absorbirt, aber in geringerer Menge als das Sauerstoffgas; 100 Vol. Wasser nehmen bei 0° bis 24° C. 1,93 Vol. davon auf (Bunsen, Seite 134 [1]).

Das Gas ist begreiflich nicht im Stande, das Athmen zu unterhalten, denn dazu gehört Sauerstoffgas; es stirbt daher ein in dasselbe gebrachtes Thier an Erstickung, wegen Mangels an Sauerstoff. Mit einer gewissen Menge Luft vermischt lässt es sich ohne Unbequemlichkeit und ohne nachtheilige Wirkung einathmen. Eben so wenig wie das Athmen, und aus gleichem Grunde, kann Wasserstoffgas das Verbrennen unterhalten; brennende Körper erlöschen in dem Gase. Es ist aber höchst brennbar, brennt angezündet mit sehr schwach leuchtender Flamme; das Product der Verbrennung ist Wasser, das bei der hohen Temperatur dampfförmig, gasförmig, auftritt.

Die specifische Wärme des Gases ist 3,4046, wenn die specifische Wärme des gleichen Gewichtes Wasser = 1,0000; sie ist 0,2356, wenn die specifische Wärme des gleichen Volumens Luft = 0,2377 [2]).

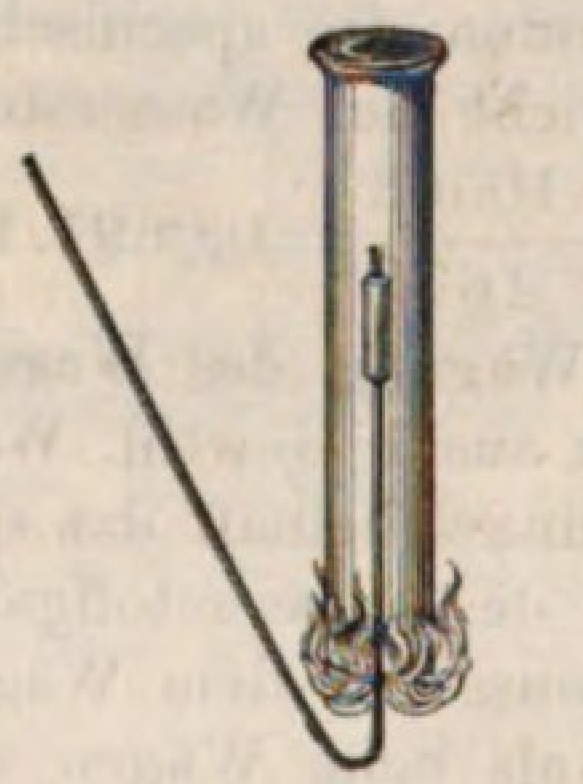
Zur Erläuterung der bemerkenswerthesten Eigenschaften des Wasser-

[1]) Auch in dem ausgezeichneten Werke: Gasometrische Methoden, Braunschweig, Vieweg, das Alles enthält, was die Gase betrifft, daher jedem Chemiker unentbehrlich ist.

[2]) Bei dem Sauerstoffgase ist vergessen worden, die specifische Wärme anzuführen; sie ist resp. 0,2182 und 0.2412.

stoffgases lassen sich verschiedene Versuche anstellen, und an diese dann mannigfache Betrachtungen knüpfen. Zieht man von einem aufrechtstehenden, mit dem Gase gefüllten Glascylinder die bedeckende Glasplatte ab und nähert man der Mündung desselben, in demselben Augenblicke, einen brennenden Wachsstock, so schlägt eine hohe wenig leuchtende Flamme empor, weil das in dem Cylinder befindliche Gas, wegen des geringen specifischen Gewichtes, augenblicklich in die Höhe steigt, das heisst von der einfallenden Luft herausgedrückt wird. Wartet man nach dem Abziehen der Glasplatte mit der Annäherung des Wachsstockes nur einige Augenblicke, so erfolgt keine Enzündung, weil alles Gas entwichen ist.

Fig. 40.



Zieht man die Glasplatte von dem Cylinder, indem man diesen umgekehrt, mit der Mündung nach unten, hält, so bleibt das Gas längere Zeit darin. Steckt man dann einen auf einem gebogenen Drahte befestigten brennenden Wachsstock von unten in den Cylinder, wie es Fig. 40 zeigt, so wird das Gas an der Mündung des Cylinders entzündet, aber die Flamme des brennenden Wachsstocks erlischt oberhalb der brennenden Gasschicht, weil das Wasserstoffgas, wie gesagt, das Verbrennen nicht unterhalten kann. Beim Herabsenken entzündet sich der Wachsstok wieder an dem brennenden Gase, und so kann das Verlöschen und Sichentzünden wiederholt gezeigt werden, wenn der Schenkel des Drahtes, welcher den Wachsstock trägt, hinreichend lang ist, um diesen hoch genug in den Cylinder hinaufzubringen.

Das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases lässt sich auch

Fig. 41.



daran zeigen, dass Ballons aus dünnem leichtem Stoffe in die Höhe steigen, wenn sie damit gefüllt werden. Man erhält solche Ballons (aus Goldschlägerhäutchen) von Mechanikern oder von denen, welche mit chemischen Apparaten handeln. Die Füllung mit dem Gase kann sehr bequem aus dem Gasbehälter geschehen, wie es Fig. 41 zeigt. Man steckt den Ballon, zusammengedrückt, also von Luft entleert, mit seiner Oeffnung, in welcher ein Stück Federkiel befestigt ist, auf die Spitze der Glasröhre und lässt das Gas eintreten, vorsichtig, damit der Ballon nicht zerplatze. Die auf dem Träger liegende Röhre ist eine Trockenröhre (Chlorcalciumröhre). Der seidene Faden, welcher an den Federkiel gebunden ist, bewirkt, dass die Oeffnung des Ballons bei dessen Aufsteigen nach unten gekehrt bleibt. Sinkt dann der Ballon wieder, was in Folge der Diffusion der Gase, des Durchgangs der Gase durch Membranen, bald geschieht, so kann man ihn wieder zum Steigen bringen, indem man einen Theil des Fadens abschneidet. Der Ballon steigt, wenn sein Gewicht, nach der Füllung mit Wasserstoffgas, geringer ist, als das Gewicht eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft. Den Betrag, um welchen sein Gewicht geringer ist, nennt man die Steigkraft. Auf ähnliche Weise wie aus dem Gasbehälter kann der Ballon aus einer Gasentwickelungsflasche gefüllt werden; man steckt ihn z. B. auf die von der Trockenröhre des Apparats Fig. 36 abgehende Glasröhre.

Anstatt der Ballons aus Goldschlägerhäutchen lassen sich sehr gut auch die rothen Kautschukballons benutzen, welche, gefüllt, jetzt so häufig als Spielzeug der Kinder dienen. Da zum Füllen derselben ein ziemlich starker Druck gehört, denn sie werden erst durch das Gas ausgedehnt, so ist es nicht möglich, sie aus dem Gasbehälter zu füllen. Hat man nicht eine kleine Druckpumpe, durch welche das Gas aus dem Behälter geholt und in den Ballon gepumpt werden kann, so füllt man sie sehr leicht auf folgende Weise. Man lässt zunächst das Wasserstoffgas aus dem Behälter, oder aus einer Gasentwickelungsflasche, in eine leere, zusammengedrückte Thierblase treten, an welcher ein Hahnrohr befestigt ist, wie es Fig. 42 zeigt.

Fig. 42.



Ein Kautschukröhrchen vermittelt die Verbindung des Hahnrohrs mit dem Ansatzrohre des Behälters oder des Gasleitungsrohres. Ist die Blase gefüllt, so schliesst man den Hahn, bindet den Ballon fest an das Rohr, öffnet den Hahn und drückt das Gas aus der Blase in den Ballon, bis dieser hinreichend aufgebläht ist. Nachdem man dann den Hahn wieder geschlossen hat, bindet man den Ballon mit einem langen Faden vor der Röhre fest zu und löst ihn von der Blase ab. Bei einem Versuche wog der leere Ballon 1,285 Grm., der seidene Faden 0,117 Grm. Nach dem Füllen mit Wasserstoffgas konnte der Ballon noch ein an den Faden gebundenes und belastetes Papierschiffchen tragen, das 0,9 Grm. wog. Das Gesammtgewicht des Ballons, des Fadens und des Schiffchens war also 2,3 Grm. Der Ballon hatte gefüllt einen Durchmesser von 16 Centimeter, enthielt also 2143 CC. Wasserstoffgas[1]).

[1]) $V = \frac{D^3 \cdot \pi}{6}$, wo V den Inhalt, D den Durchmesser, π die bekannte Zahl 3,1416 bedeutet.

2143 CC. Wasserstoffgas wiegen 0,191 Grm.[1]); dasselbe Volumen Luft wiegt 2,772 Grm.; der Unterschied im Gewichte war also 2,571 Grm. Dies ist die berechnete Steigkraft des Ballons, sie betrug in Wirklichkeit, wie gesagt, nur 2,3 Grm., was nicht auffallen kann, da das Gas nicht trocken, auch nicht absolut rein war. Es steht übrigens begreiflich nichts entgegen, beim Füllen des Ballons zwischen denselben und die Blase eine Trockenröhre anzubringen; die Körke derselben müssen aber festhalten, da sie den Druck zu erleiden haben.

Lässt man Wasserstoffgas aus einer engen Röhre ausströmen, so brennt es, angezündet, mit sehr schwach leuchtender Flamme. Dies zu zeigen dient am besten der Apparat, welcher zum Füllen des kleinen Ballons benutzt wird, Fig. 43. Der Hahn am Gasbehälter gestattet die Regelung

Fig. 43.



des Gasstroms, die Flamme kann beliebig vergrössert und verkleinert werden. Minder geeignet für den Zweck sind die in Fig. 44 und Fig. 45 abgebildeten Apparate, Gasentwickelungsflaschen, in welche die Materialien zur Entwickelung des Gases gebracht werden. Aus später einleuchtendem Grunde muss man mit dem Anzünden des Gases warten, bis man sicher sein kann, dass alle Luft aus den Flaschen durch das Gas verdrängt worden ist. Der Apparat Fig. 45 gestattet das Nachgiessen der Säure, ohne dass man nöthig hat, die Flamme auszulöschen und den Kork abzunehmen. Die Röhre, aus welcher das Gas strömt und welche man nicht zu enge nimmt, muss durchaus unten schräg abgeschnitten sein, damit sich nicht

[1]) Bei 760mm B. und 0° C.; die Temperatur war höher, die Correction wegen des Drucks und der Temperatur kann aber bei diesem Beispiele unterlassen werden.

Tropfen von Flüssigkeit in derselben ansammeln (Seite 193); die Flamme würde sonst verlöschen. Die Kugel an der Röhre Fig. 44 bezweckt die Verdichtung des Wasserdampfs, der sich dem Gase reichlich beimengt, wenn der Inhalt der Flasche warm wird. Sie kann begreiflich auch an dem Rohre des anderen Apparats vorhanden sein und zeigt sich hier, wie in ähnlichen Fällen, sehr nützlich. Am sichersten ist es, das Gas durch eine Trockenröhre mit Stücken Kalihydrat zu leiten, ehe man es in die Röhre treten lässt, an welcher es angezündet werden soll.

Fig. 44.



Fig. 45.



Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffgases ist, wie schon oben gesagt, Wasser, die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Man bemerkt die Entstehung des Wassers nicht, weil dasselbe bei der Verbrennungstemperatur dampfförmig ist und der unsichtbare Dampf sich der Luft beimengt. Hält man aber über die Flamme des Gases ein trockenes kaltes Glas, ein Becherglas, einen Kolben oder eine Glasglocke, so beschlagen diese mit einem Thau von Feuchtigkeit, weil der Wasserdampf an der kalten Fläche verdichtet wird. Natürlich wird der Beweis, dass Wasser entsteht, nur geliefert, wenn das Gas trocken ist, wie es der Apparat Fig. 41 liefert. Aus feuchtem Gase kann sich Wasserthau an kalte Gegenstände anlegen, ohne dass es entzündet ist.

Weshalb die Flamme des Wasserstoffgases so wenig leuchtet, ist im Allgemeinen schon bei Sauerstoff erläutert worden, wo von den Erscheinungen bei dem Verbrennungsprocesse die Rede war (Seite 157). Es ist kein starrer Körper in der Flamme vorhanden und Gase und Dämpfe leuchten selbst bei der höchsten Temperatur nur sehr wenig. Stäubt man trockenes feines Kohlenpulver oder besser Hexenmehl (Lycopodium) in die Flamme, so kommen glühende Kohlentheilchen in dieselbe und sie wird leuchtend [1]).

Aus dem schwachen Leuchten der Wasserstoffgasflamme darf man keineswegs auf eine nicht hohe Temperatur der Flamme schliessen. Die Temperatur der Flamme ist sehr hoch, denn der Wasserstoff giebt bei der Verbrennung mehr Wärme, als irgend ein anderer Körper bei gleichem Gewichte giebt; die freiwerdende Wärme beträgt nämlich 34462 Wärmeeinheiten (Seite 160). Hält man in die nicht leuchtende Flamme eine Schlinge oder Spirale aus sehr feinem Platindraht, so werden diese bis zu anfangendem Weissglühen erhitzt und strahlen deshalb viel Licht aus.

Wodurch die Gestalt der Flamme bedingt ist, wird deutlich, wenn man den Vorgang bei der Verbrennung des ausströmenden Gases näher ins

[1]) Man giebt etwas von den Pulvern in ein ganz trockenes Glas, überbindet dessen Mündung mit Papier, und durchsticht dies mit einer Nadel, so dass es siebartig durchlöchert ist. Durch eine stossende kurze Bewegung stäubt man das Pulver in die Flamme.

Auge fasst. Die aus der engen Oeffnung mit einer gewissen Geschwindigkeit ausströmende Gassäule verbrennt nur an der Oberfläche, denn nur zu dieser hat der zum Verbrennen nöthige Sauerstoff der Luft Zutritt. Während aber die äussere Schicht der Gassäule verbrennt, setzt der Gasstrom im Inneren derselben den Weg nach aufwärts fort. Die Oberfläche dieser gleichsam herausgeschobenen Gassäule verbrennt nun ebenfalls, während eine neue Gassäule sich herausschiebt, und dies geht so lange fort, bis die Säule so dünn geworden ist, dass sie vollständig verbrannt wird. In Folge der Ausdehnung des ausströmenden Gases durch die hohe Temperatur der Flamme verbreitet sich die Flamme von unten nach oben zu bis zu einem gewissen Punkte, nämlich bis die stärkste Ausdehnung eingetreten ist, und dann spitzt sie sich nach oben hin zu. Fig. 46 veranschaulicht den Vorgang. Je grösser die Geschwindigkeit des ausströmenden Gases, desto länger, höher, muss die Flamme werden, weil desto dünner die an der Oberfläche des Gasstromes in einer gewissen Zeit verbrennende Gasschicht ist. Bei grosser Geschwindigkeit ist keine Zeit zur Ausdehnung des Gases vorhanden, entsteht eine langgestreckte Flamme, die sich nur oben verbreitert und hier keine oder doch nur eine kleine Spitze zeigt, weil sich das Gas auf seinem Wege schon mit Luft gemengt hat und dann nicht allein an der Oberfläche verbrennt.

Fig. 46.



Weshalb die Verbrennung des aus den Apparaten Fig. 42, 43, 44 ausströmenden und angezündeten Gases sich nicht in den Gasbehälter oder die Entwickelungsflasche fortpflanzt, wird nicht auffallen, wenn man das Wesen der Verbrennung verstanden hat. In dem Gasbehälter oder den Gasentwickelungsflaschen befindet sich nur der brennbare Körper, das Wasserstoffgas, es fehlt darin der zum Verbrennen erforderliche Sauerstoff. Erst wenn das Gas in die Luft tritt, also mit Sauerstoffgas zusammentrifft, und angezündet wird, das heisst hinreichend stark erhitzt wird, sind die Bedingungen zur Verbrennung vorhanden. Es fährt fort nach dem Anzünden zu verbrennen, weil die bei der Verbrennung des entzündeten Gases entwickelte Hitze das nachströmende Gas auf die zum Verbrennen erforderliche Temperatur erhebt, also gleichsam fortwährend anzündet.

Wenn aber das Wasserstoffgas mit atmosphärischer Luft gemengt wird, wo dann jedes Theilchen desselben von dem zu seiner Verbrennung erforderlichen Sauerstoffgase umgeben ist, so findet beim Anzünden die Verbrennung des Gases durch die ganze Masse des Gemenges und zwar in einem Augenblicke statt. In Folge der plötzlichen und wegen der hohen Verbrennungstemperatur bedeutenden Ausdehnung des Verbrennungsproductes, des Wasserdampfes, werden dünnere Hüllen, in denen das Gemenge eingeschlossen ist, zersprengt, und Gefässe, Behälter, in denen sich das Gemenge befindet, zersprengt, wenn diese nicht widerstandsfähig genug gegen den Druck des Wasserdampfes sind oder diesem nicht schnell genug Austritt gestatten. Dabei zeigt sich ein starker Knall, es findet das statt, was man Explosion nennt, wenn die Luft durch den Wasserdampf verdrängt wird, nach Verdichtung desselben in den luftleeren Raum stürzt und heftig erschüttert wird. Dass die Luft die Ursache des Knalles ist, geht daraus hervor, dass er sich nicht zeigt, sobald die Luft ausgeschlossen bleibt; man redet dann nicht von Explosion, sondern von Verpuffung. Es ist klar, dass die Explosion am heftigsten sein muss, wenn das Wasserstoff-

gas mit nicht mehr und nicht weniger Luft gemischt wird, als zu seiner Verbrennung nöthig ist; es ist dies bei dem Verhältnisse von 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. Luft.

Die Explosion lässt sich auf verschiedene Weise gefahrlos zeigen. Man drückt aus der oben, Seite 203, erwähnten Blase einen Theil der Luft aus und lässt einen entsprechenden Theil Wasserstoffgas aus dem Gasbehälter oder einem Gasentwickelungsapparate in dieselbe treten [1]). Taucht man nun die Mündung des Hahnrohres in Seifenwasser, das sich auf einer Untertasse befindet, und drückt man, nach ein wenig geöffnetem Hahne, Gas aus der Blase, so entstehen auf der Oberfläche des Wassers Seifenblasen, welche sich, wenn man einen, auf einem Stabe befestigten brennenden Wachsstock an dieselbe bringt (natürlich nach Entfernung der Blase) mit Knall entzünden.

Sollen genau 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. Luft in die Blase gebracht werden, so geschieht dies sehr leicht mittelst einer Glasglocke *c*, Fig. 47, die oben mit einer Messingfassung und einem Hahnrohre *s* versehen ist. Man füllt die Glocke mit Wasser, stellt sie auf die Brücke der pneumatischen Wanne und lässt nun zweimal den Inhalt eines kleinen Cylinders voll Wasserstoff und fünfmal den Inhalt desselben Cylinders voll Luft in die Glocke treten. Steckt man nun mittelst eines Kautschukröhrchens die Blase auf die Glocke, bringt man diese in tiefes Wasser (der pneumatischen Wanne, wenn sie tief genug ist), öffnet man dann beide Hähne, so wird das Gasgemenge durch den Wasserdruck aus der Glocke in die Blase gedrängt.

Fig. 47.



Auch die sogenannte elektrische Pistole ist für den Zweck sehr geeignet und lehrt, dass das explosive Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet wird. Sie besteht, wie aus Fig. 48 ersichtlich, aus einem hohlen Rohre von Messingblech, das hinten auf einem hölzernen Handgriffe steckt, in der vorderen Wand eine weniger weite, etwas conische Röhre hat, welche die Mündung der Pistole darstellt. In die auf der unteren Seite befindliche kurze Messingröhre ist eine enge Glasröhre festgekittet, durch welche, ebenfalls festgekittet, ein Draht geht, der aussen eine kleine Kugel *a* trägt und innen bis nahe an die obere Wand der Pistole reicht. Hält man die Mündung der Pistole einige Augenblicke über eine Röhre, aus welcher Wasserstoffgas strömt — man lässt die Röhre in die Pistole hineintreten — so entsteht in der Pistole das explosive Gemisch; verschliesst man nun sogleich die Mündung, dieselbe immer nach unten haltend, mit einem gut geklopften, also weichen Korke, der so dick sein muss, dass er nur einige Linien in die Mündung geht, aber gut passt, und nähert man hierauf die Kugel *a* dem Conductor einer Elektrisirmaschine, oder bringt man an die Kugel den Knopf einer kleinen geladenen Leydener Flasche, so erfolgt, beim Ueberspringen des elektrischen Funkens, Entzün-

Fig. 48.



[1]) Da man für den Versuch nur wenig des explosiven Gemisches bedarf, so kann man, wenn die Blase gross ist, einen Theil derselben durch einen Faden abbinden, abschnüren.

dung des explosiven Gemisches, und der Kork wird mit heftigem Knalle herausgetrieben.

Man darf nicht wagen, das explosive Gasgemische in einem Glasgefässe mit enger Mündung zu entzünden; das Gefäss würde mit heftigem Knalle zerschmettert werden und man liefe Gefahr, durch die umhergeschleuderten Glasstücken verletzt zu werden. Deshalb hat man sich zu hüten, das aus einer Gasentwickelungsflasche ausströmende Wasserstoffgas früher zu entzünden, als die Luft der Flasche vollständig durch das Gas verdrängt ist (Seite 204). Will man die Explosion und das Zertrümmertwerden der Gasentwickelungsflasche zeigen, so umwickelt man die Flasche mit einem Tuche und beseitigt so die Möglichkeit, durch die Glasscherben beschädigt zu werden.

Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass keineswegs allein dieses brennbare Gas mit atmosphärischer Luft ein explosives Gemenge bildet, sondern dass jedes brennbare Gas und jeder brennbare Dampf ein solches Gemenge bildet. Aus den Wirkungen, welche kleine Mengen von explosiven Gasgemischen hervorzubringen vermögen, schon aus dem heftigen Knalle bei deren Entzündung, kann man leicht auf die zerstörenden Wirkungen schliessen, welche die Explosion grösserer Mengen solcher Gemische hervorzubringen im Stande ist. Man kann sich z. B. leicht vorstellen, wie die Wirkung sein wird, wenn ein Local, Zimmer, Keller u. s. w. oder ein Stollen in einem Bergwerke mit einem explosiven Gemische angefüllt ist und dies entzündet wird. In einem Locale kann sich ein explosives Gasgemisch bilden, wenn Leuchtgas aus den Leitungsröhren in bedeutender Menge ausströmt, ohne angezündet zu sein, oder wenn ein grösseres Gefäss mit einer sehr flüchtigen brennbaren Flüssigkeit, wie Aether oder Petroleum, darin zerbrochen wird, wo sich der brennbare Dampf mit der Luft des Locals mengt. In manchen Steinkohlenbergwerken entwickelt sich zu Zeiten Kohlenwasserstoffgas, das mit der Luft der Gruben ein leicht explosives Gemisch bildet, die sogenannten schlagenden Wetter. Es wird davon an einem anderen Orte die Rede sein.

Fig. 49.



Hält man über eine kleine Wasserstoffgasflamme einen Glascylinder, oder eine an beiden Seiten offene Glasröhre, wie es Fig. 49 zeigt, so entsteht eine Reihe schwacher Verpuffungen, indem sich die einströmende Luft mit dem Gase mischt. Die Luft kommt dadurch in Schwingungen und es werden Töne gehört, von denen manche den Tönen einer Glasharmonika gleichen; sie sind tiefer oder höher, je weiter oder enger der Cylinder oder die Glasröhren sind und je nachdem man diese höher oder tiefer hält (chemische Harmonika). Zum sicheren Gelingen des Versuchs ist es unerlässlich, dass die Wasserstoffgasflamme klein genug sei.

In dem explosiven Gemenge aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. atmosphärischer Luft enthalten die 5 Vol. Luft 1 Vol. Sauerstoffgas, das ist gerade so viel, als zum Verbrennen der 2 Vol. Wasserstoffgas erfordert wird. Die 4 Vol. Stickstoffgas

der Luft (5 Vol. Luft enthalten sehr annähernd 4 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas) haben an der Verbrennung keinen Theil, sie schwächen die Explosion, weil sie die Verbrennungstemperatur erniedrigen, indem sie mit erhitzt werden müssen (Seite 158). Wird daher das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt, anstatt mit atmosphärischer Luft, so ist die Explosion weit heftiger, und zwar am heftigsten, wenn man auf 2 Vol. Wasserstoffgas 1 Vol. Sauerstoffgas nimmt. Das Gemisch wird Knallgas genannt.

Um die Heftigkeit der Explosion beim Anzünden des Knallgases zu zeigen, bringt man auf eben angegebene Weise (Fig. 47) in die Rinderblase 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, bildet auf Seifenwasser Seifenblasen und entzündet diese. Man hüte sich, die Blasen in zu grosser Menge entstehen zu lassen, der Knall könnte für die Gehörorgane nachtheilig werden. Steckt man auf das Hahnrohr der Thierblase eine mehrere Fuss lange Kautschukröhre, deren Ende von einem Stücke mässig weiter (nicht zu enger) Glasröhre gebildet wird, und taucht man die Glasröhre in Seifenwasser, so lassen sich durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns und Drücken der Blase, die man unter den Arm nimmt, kleine Seifenblasen bilden, welche in die Höhe steigen, und angezündet mit starkem Knalle verbrennen. Das Anzünden muss ein Gehülfe thun; wer die Blasen macht, hat nicht Zeit dazu; es geschieht mittels eines Wachsstocks, der auf einen Stab gesteckt ist. Auf gleiche Weise kann man mit Wasserstoffgas Seifenblasen bilden, um das geringe specifische Gewicht des Gases zu zeigen.

Dass die elektrische Pistole mit Knallgas gefüllt werden kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden; sie darf dazu aber nicht gross sein und muss aus starkem Blech angefertigt sein. Man hält sie senkrecht, mit der Mündung nach unten, und lässt das Gas aus der Blase durch eine Glasröhre eintreten, die in die Pistole bis oben hin reicht. Da das Knallgas leichter ist als atmosphärische Luft, so verdrängt es die Luft aus der Pistole, wenn es auf diese Weise eingeleitet wird.

Schon oben wurde angedeutet, dass und weshalb bei dem Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft, das Stickstoffgas der Luft die Verbrennungstemperatur erniedrige. Verbrennt Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, so muss die freiwerdende Wärme neben dem Verbrennungsproducte, dem Wasserdampfe, zugleich die bedeutende Menge des Stickstoffgases der Luft erhitzen; verbrennt Wasserstoffgas in Sauerstoffgas, so hat die freiwerdende Wärme nur das Verbrennungsproduct, den Wasserdampf, zu erhitzen, die Temperatur muss also bei weitem höher sein. Da nun Wasserstoffgas bei seiner Verbrennung die grösste Menge Wärme giebt, mehr als jeder andere brennbare Körper (Seite 205), so muss die höchste Temperatur entstehen, welche überhaupt bei einer Verbrennung entstehen kann, wenn Wasserstoffgas durch Sauerstoffgas verbrannt wird.

Wollte man das Gemenge aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, also das Knallgas, aus einem Behälter durch eine Röhre ausströmen lassen und an deren Mündung anzünden, so würde sich, nach Früherem, die Verbrennung in den Behälter fortpflanzen, dieser würde unter furchtbarer Explosion zerschmettert werden. Nur wenn die Röhre von Metall, sehr eng und lang ist, verhindert die wärmeentziehende Wirkung des Metalls das Fortschreiten der Verbrennung in den Behälter, aber ge-

fährlich bleibt der Versuch immerhin. Gefahrlos erhält man eine Knallgasflamme auf die Weise, dass man die beiden Gase erst unmittelbar vor der engen Röhre, aus welcher das Gemenge ausströmen soll, in einem kleinen Raume sich vermischen lässt, wo hinreichende Ableitung der Wärme stattfindet. Die Fig. 50 abgebildete Vorrichtung kann dazu dienen. Von

Fig. 50.



den beiden seitlichen Röhren führt die eine Wasserstoffgas, die andere Sauerstoffgas der weiteren Röhre zu; diese ist vorn durch eine dicke Verschraubung geschlossen, in deren Mitte sich die Oeffnung zur Aufnahme der engen eingeschliffenen Ausströmröhre befindet, welche letztere ein Köpfchen (Löthrohrköpfchen) von Platin hat. Beim Anzünden der gemengten Gase würde eine Explosion in der weiteren Röhre erfolgen können; um diese zu verhüten, befinden sich darin dicht übereinander liegende Scheiben von Metallgewebe, oder ist dieselbe dicht mit feinen Drähten von der Länge der Röhre gefüllt, deren wärmeentziehende Wirkung das Eindringen der Flamme unmöglich macht. Wenn diese Röhre eng durchbohrt ist (etwa 2^{mm} weit), die Dicke derselben also nur von der Dicke des Metalls herrührt, und wenn die noch engere Ausströmröhre mehrere Zoll lang ist, so hat man ebenfalls eine Explosion nicht zu fürchten. Wir werden unten einen derartigen Apparat kennen lernen.

Bei dem Gebrauche des Apparats, der ein Knallgasgebläse oder Hydroxygengasgebläse genannt wird, öffnet man zuerst den Hahn des Behälters für Wasserstoffgas, dann, nachdem das ausströmende Gas angezündet ist, nach und nach den Hahn des Behälters für Sauerstoffgas. Die anfangs grosse Wasserstoffgasflamme zieht sich sehr zusammen, sobald das Sauerstoffgas eintritt, weil nun das Wasserstoffgas den Sauerstoff nicht in der Luft zu suchen braucht. Man stellt den Hahn für das Sauerstoffgas so, dass von dem Gase nicht mehr zuströmt, als eben erforderlich ist um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen, und bis die gelbliche Färbung der Flamme verschwindet.

Da die Röhre, aus welcher die gemischten Gase, das Knallgas, ausströmt, um entzündet zu werden, durchaus sehr enge sein muss, weil sich sonst die Entzündung jedenfalls in die Röhre fortpflanzt, so kann man mit dem beschriebenen, oder einem ähnlichen Knallgasgebläse, nur eine sehr kleine Knallgasflamme erlangen. Eine Flamme von beliebiger Grösse lässt sich dadurch erhalten, dass man in einen Strom Wasserstoffgas, nachdem derselbe entzündet ist, einen Strom Sauerstoffgas leitet, wie es zuerst von Maugham empfohlen wurde, und da diese Art und Weise, das Wasserstoffgas zu verbrennen, bequem und ganz gefahrlos ist, so wendet man Knallgasgebläse dieser Art häufiger an, als die ersteren. Sehr zweckmässig ist hier das Ansatzrohr von Maugham, bei welchem sich die Röhre für das Sauerstoffgas innerhalb der Röhre für das Wasserstoffgas befindet, so dass das Sauerstoffgas gleichsam in die Mitte der Wasserstoffgasflamme tritt. Fig. 51 zeigt dies Rohr im Durchschnitt. Die innere engere Röhre wird, wie aus der Abbildung ersichtlich, in die weitere Röhre geschraubt, in welche letztere seitlich ein Canal mündet. Die an der inneren Röhre bei *a* befindli-

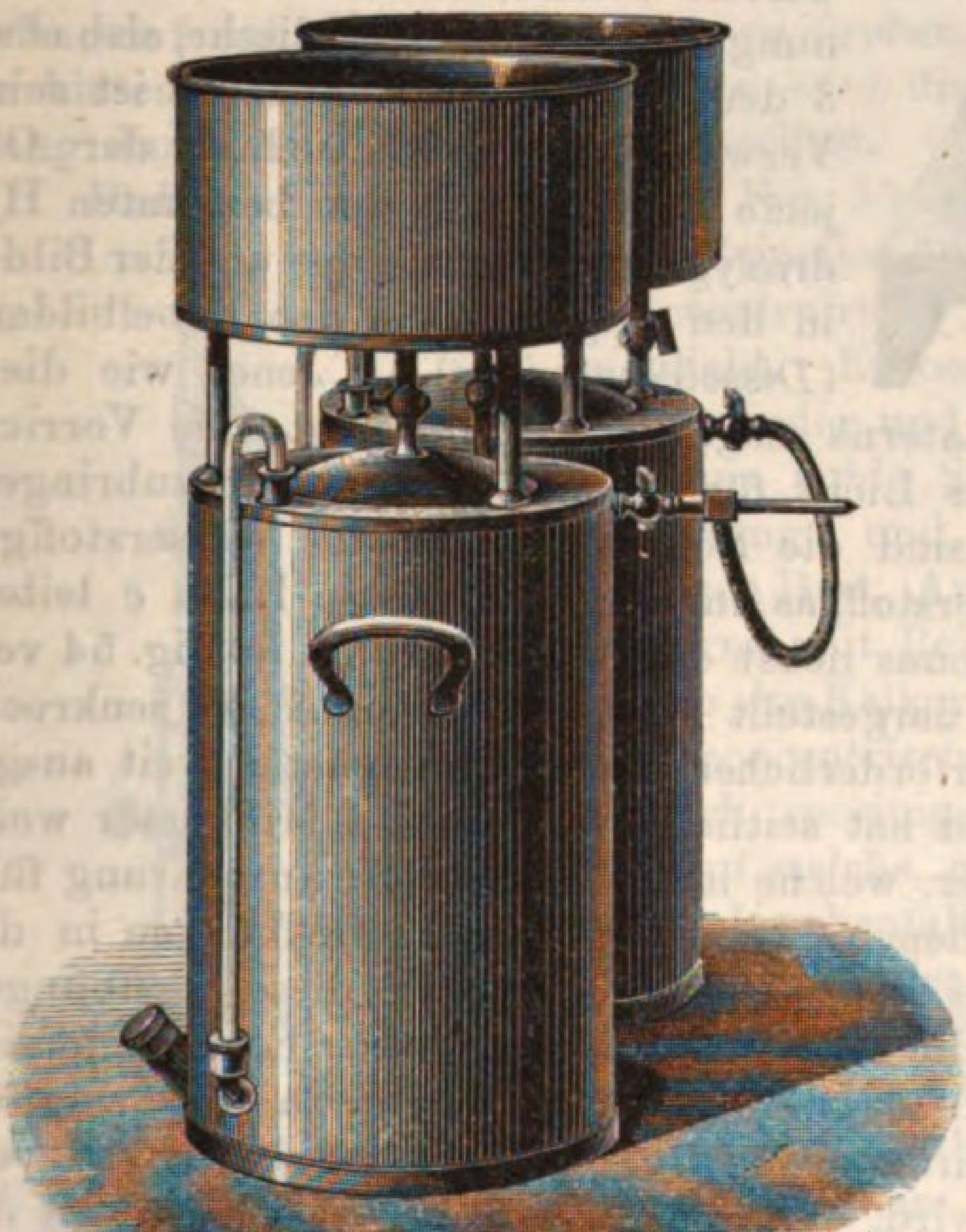
chen Erhöhungen dienen dazu, diese Röhre genau in der Axe der äusseren Röhre zu halten.

Fig. 51.



Man schraubt das Ansatzrohr bei *S* an den mit Sauerstoff gefüllten Behälter, und setzt *W* durch eine Kautschukröhre mit dem Behälter in Verbindung, welcher das Wasserstoffgas enthält, wie es Fig. 52 veranschaulicht. Wiederum lässt man zuerst Wasserstoffgas ausströmen, dann, nachdem dies angezündet worden, Sauerstoffgas in passender Menge in die Flamme treten. Es wird dabei natürlich vorausgesetzt, dass die Sauerstoffgasröhre hinreichend Gas zu liefern vermag; ist dies nicht der Fall, so muss man den Zutritt des Wasserstoffgases mässigen. Man hört es übrigens, wenn beide Gase nicht in dem richtigen Verhältnisse ausströmen; die Flamme bläst, rauscht, bei Ueberschuss an Wasserstoffgas, sie pfeift bei Ueberschuss an Sauerstoffgas; bei dem richtigen Verhältnisse der Gase brennt die Flamme ohne Geräusch (Deville).

Fig. 52.



In der kleinen Knallgasflamme schmelzen die schwierigst schmelzbaren (strengstflüssigen) Substanzen, wie Platin, Kieselsäure, Thonerde. An einem nicht zu starken Platindrahte, dessen Spitze in die Flamme gehalten wird, bildet sich eine Kugel von geschmolzenem Platin, die abfällt, wenn sie eine gewisse Grösse erreicht hat. Das geschmolzene Platin kommt selbst ins Kochen, wie das Funkensprühen zeigt. Stahl (Uhrfeder) schmilzt und verbrennt mit dem lebhaftesten Funkensprühen.

Ohngeachtet der so hohen Temperatur kann die Knallgasflamme doch nur sehr schwach leuchten, weil darin kein starrer Körper vorhanden ist. Bringt man in dieselbe einen starren Körper, so leuchtet dieser sehr stark, weil bei starren Körpern das Licht, welches sie ausstrahlen, um so intensiver ist, je höher die Temperatur, auf welche sie erhitzt sind (Seite 158).

Das stärkste Licht geben diejenigen starren Körper, welche nicht schmelzen und verdampfen und welche schlechte Wärmeleiter sind, denn bei diesen wird alle Wärme nur zum Erhitzen verwandt und concentrirt sich die Hitze der Flamme auf einen Punkt. Ein solcher Körper ist der Kalk (gebrannte Kreide); er schmilzt nicht in der Knallgasflamme und leitet wegen seiner Porosität die Wärme nur unbedeutend ab; er leuchtet, wenn man ihn in die Flamme hält, wo deren Hitze am stärksten, mit blendend weissem Lichte, dessen Glanz von dem Auge kaum zu ertragen ist.

Das intensive Licht pflegt Hydroxygenlicht, Kalklicht, auch Drummond's Licht genannt zu werden, weil es zuerst von Drummond benutzt wurde, nämlich als Signallicht. Bei einem Versuche, wo es sich in dem Brennpunkte eines parabolischen Scheinwerfers befand, war es in einer Entfernung von 15 Meilen (englische, also etwa 3 deutsche) sichtbar. Bekannt ist seine Verwendung zum Beleuchten der Objecte in dem nach ihm benannten Hydroxygengas-Mikroskope und der Bilder in den Apparaten zu den Nebelbildern (*Dissolving views*)[1]. Jenes wie diese sind eine sehr vollkommene Laterna magica. Fig. 53 zeigt eine Vorrichtung, das Licht für diese Zwecke hervorzubringen.

Fig. 53.

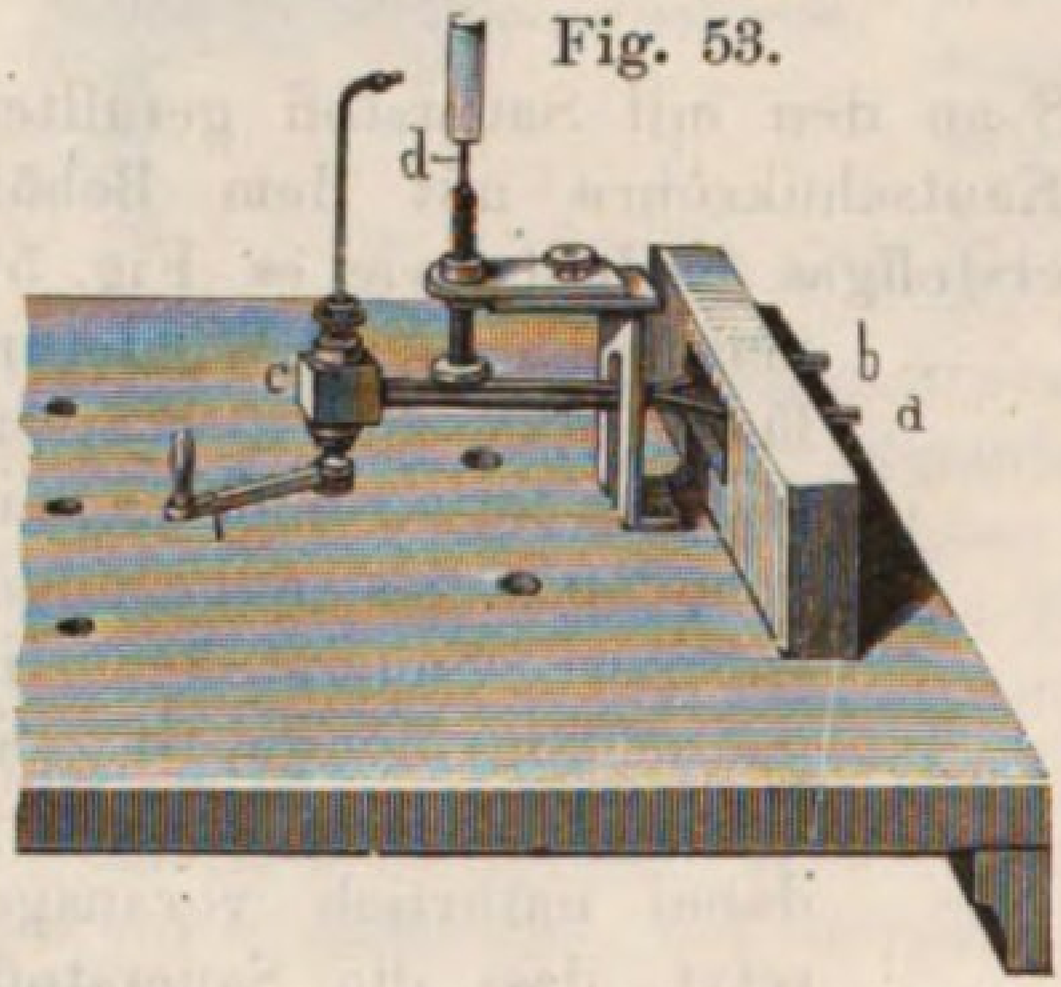


Fig. 54.



a und *b* sind die Röhren, welche das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in den senkrechten Hahn *c* leiten, dessen Konus nebst der Ausströmröhre in Fig. 54 vergrössert dargestellt sind. Der Konus ist senkrecht bis zur erforderlichen Tiefe 2 Millimeter weit ausgebohrt und hat seitlich zwei, etwa 1 Millimeter weite Bohrlöcher, welche in die senkrechte Ausbohrung führen und denen zwei nicht grössere Oeffnungen in der Hülse des Hahns entsprechen; in diese Oeffnungen münden die beiden Zuleitungsröhren. Es versteht sich von selbst, dass der Konus oben durch eine ringförmige Schraube am Herausfallen aus der Hülse verhindert wird. In die Ausbohrung des Konus ist die lange und enge, oben gebogene Röhre eingeschliffen, auf welcher eine Löthrohrspitze von Platin steckt. Mittelst des Hebels unten am Konus kann dieser so gedreht werden, dass seine seitlichen Bohrlöcher die Oeffnungen in der Hülse decken; diese Stellung wird

[1]) Das Verschwimmenlassen der Bilder erfordert zwei Apparate. Während der eine Apparat ein Bild zeigt, ist die Linsenöffnung des andern Apparats mit einem Schirme bedeckt; soll ein neues Bild an die Stelle treten, so zieht sich, durch einen einfachen Mechanismus, dieser Schirm in dem Maasse von der Oeffnung weg, als sich der Oeffnung des andern Apparats ein gleicher Schirm vorschiebt. In der Royal Polytechnic Institution in London ist die Fläche, auf welcher die Bilder erscheinen, 29 Fuss lang, 27 Fuss hoch; die Apparate befinden sich hinter den Zuschauern über denselben; die äusserst sauber auf Glas gemalten Bilder sind $6^1/_2$ Zoll hoch; die Linsen des Apparats haben 10 und 6 Zoll Durchmesser.

durch einen Stift auf dem Brette markirt. Die beiden Gase gelangen also aus den Zuleitungsröhren durch die Oeffnungen der Hülse des Hahns und die entsprechenden des Konus in dessen Ausbohrung, vermischen sich hier und strömen gemengt aus der Löthrohrspitze aus. Man lässt zuerst Wasserstoffgas allein ausströmen, zündet es an und regulirt dann den Zutritt von Sauerstoffgas so, dass die Knallgasflamme entsteht. Der Stift *d*, Fig. 53, unten mit Schraubenwindungen versehen, trägt einen Cylinder von Kalk, den man durch Brennen eines Cylinders von Kreide erhält. Die Schraube an den beiden übereinander gleitenden horizontalen Platten, von denen die untere einen Schlitz hat, gestattet, den Cylinder in die heisseste Stelle der Flamme vorzuschieben. Wirkt die Flamme einige Zeit auf den Kalk, so vermindert sich die Intensität des Lichtes, weil das Ausstrahlungsvermögen des Kalks in Folge der Sinterung sich vermindert und weil die von der Flamme getroffene Stelle sich vertieft (sie erscheint ausgefressen), also nicht im heissesten Punkte der Flamme bleibt. Die Schraube, welche den Kalkcylinder trägt, dient dazu, diesen zu drehen, eine neue Fläche der Flamme zu bieten. An grösseren Apparaten wird die langsame spiralförmige Drehung durch ein Uhrwerk bewerkstelligt.

Debray [1]) empfiehlt den in Fig. 55 abgebildeten Apparat, der nach dem Principe des Maugham'schen Ansatzrohres construirt ist, also eine grosse Flamme ermöglicht. Er besteht aus dem Träger für den Kalkcylinder und dem Löthrohre. Der Träger ist eine hohle Säule, in welcher sich mittelst Zahnstange und Trieb eine Stange senkrecht bewegen lässt. An dieser befindet sich oben eine kupferne, mit Reibung drehbare Hülse, zur Aufnahme des Kalkcylinders. Das Löthrohr ist aus zwei concentrischen Röhren gebildet, die, ehe sie sich vereinigen, mit Hähnen versehen sind, und auf welche, mit Reibung, ein Ausströmrohr passt, das ebenfalls aus zwei concentrischen Röhren besteht. Dies Ausströmrohr lässt sich tiefer oder weniger tief in das Löthrohr hineinschieben und so die Höhe der Ausströmöffnung reguliren. Das Löthrohr ist so mit dem Träger verbunden, dass es mittelst der vorhandenen Schraube in horizontaler Richtung verschoben, dem Kalkcylinder genähert und von demselben entfernt werden kann. Man öffnet den Hahn *H*, welcher Wasserstoffgas zulässt, dann, soweit es erforderlich, den Hahn *O*, um Sauerstoffgas in die Flamme treten zu lassen. Der Punkt, wo die Flamme den Kalkcylinder berührt, soll 15 bis 20^{mm} unter dem oberen Ende desselben liegen.

Fig. 55.



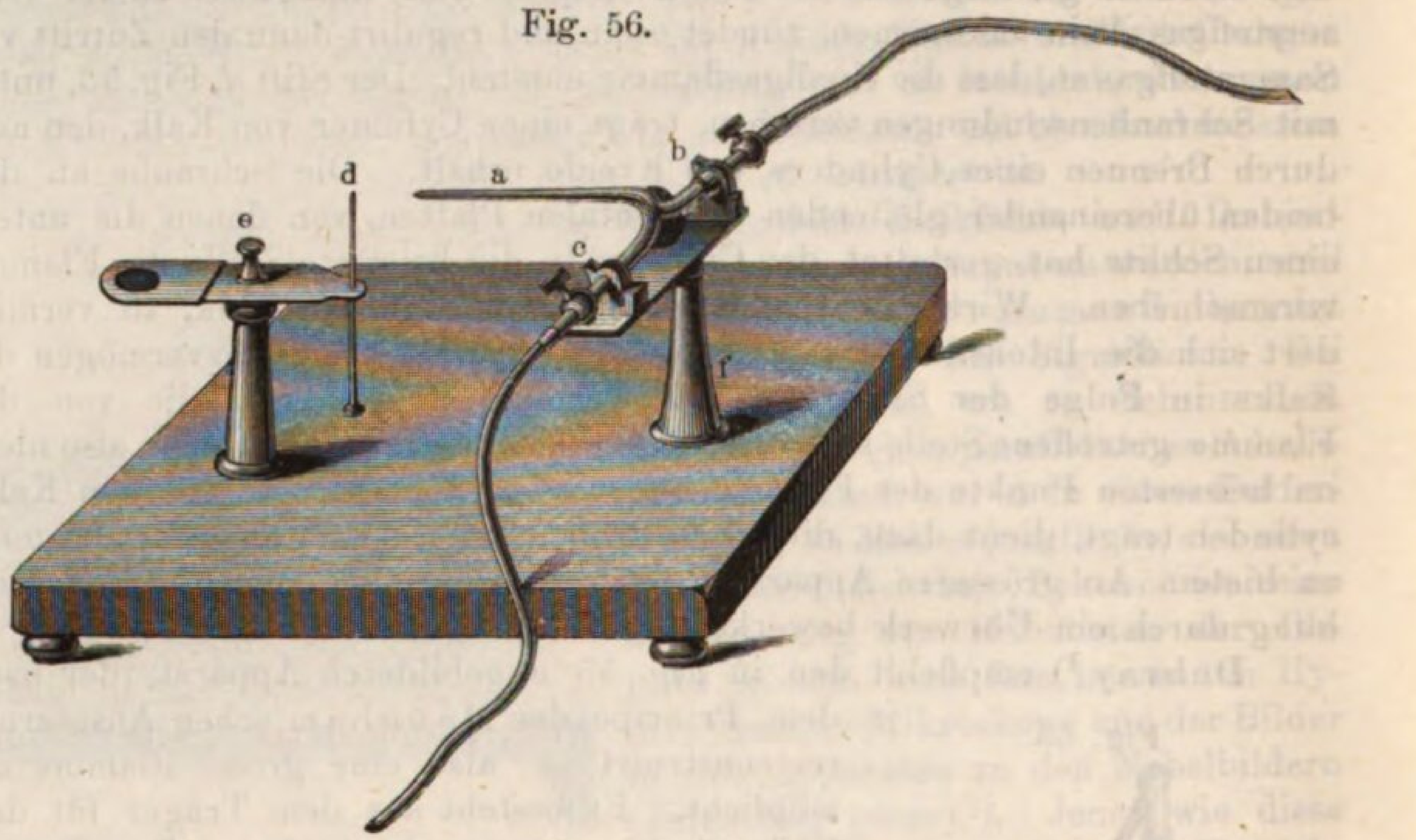
Nach demselben Principe ist der Apparat construirt, welchen Gorup-Besanez empfiehlt. Fig. 56 (a. f. S.) zeigt denselben.

Durch *b* gelangt Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die Löthrohrspitze *a*, in der die beiden Gase bis zur Mündung getrennt strömen und sich hier erst mischen. *d* ist der Träger für den Kalkcylinder, der

[1]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. CLXVI, S. 344.

drehbar und durch *e* auch horizontal verschiebbar ist. Da die Röhren *c* und *b* mit Reibung durch ihre Träger am Statife *f* hindurchgehen, so lässt sich der Löthrohrspitze jede beliebige Neigung und Stellung geben.

Fig. 56.



Für Versuche in den Vorträgen und im Laboratorium können die beiden Gase aus den bekannten Gasbehältern zugeleitet werden, soll das Licht aber längere Zeit dienen, so müssen grössere Behälter für die Gase vorhanden sein (Seite 154). Umherreisende sogenannte Physiker wenden zweckmässig Gassäcke an, welche, entleert, leicht zu transportiren sind und welche den Vortheil bieten, dass man aus ihnen, indem man sie belastet, das Gas unter stärkerem Drucke ausströmen lassen kann, wodurch die Intensität des Lichtes gesteigert wird. Hat der Seite 199, Fig. 39 abgebildete Gasentwickelungsapparat eine hinreichende Grösse, fassen die Flaschen etwa 5 bis 6 Liter, so liefert derselbe einen so kräftigen Strom Wasserstoffgas, dass man das Gas aus dem Apparate unmittelbar dem Knallgasgebläse zuführen kann, es ist dann also nur für Sauerstoffgas ein Reservoir nöthig (Debray [1]).

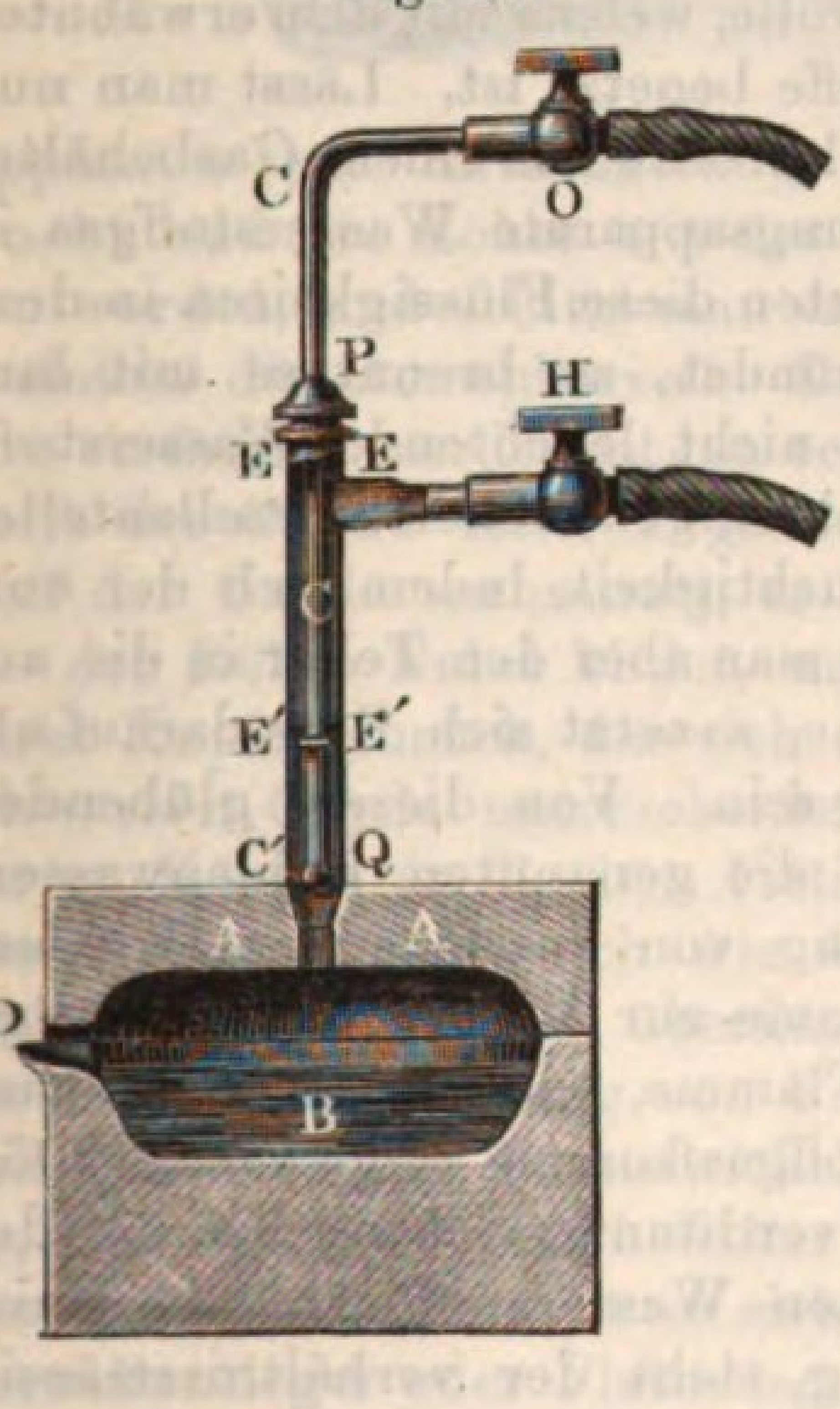
Anstatt des Wasserstoffgases kann auch Leuchtgas dienen. Das Leuchtgas, wie es aus Steinkohle erhalten wird, ist wesentlich ein Gemenge von leichtem Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas und schwerem Kohlenwasserstoffgas. Es eignet sich für unsere Zwecke um so besser, je weniger es von dem letzteren enthält, je geringer seine Leuchtkraft ist; am vorzüglichsten ist das in der letzten Periode der Destillation der Steinkohlen re-

[1]) Das Sauerstoffgas entwickelt Debray zur Füllung eines Gassacks von 50 bis 60 Liter Capacität für unseren Zweck durch Erhitzen eines Gemisches aus 200 Grm. chlorsaurem Kali und 200 bis 300 Grm. geglühtem Braunstein in kleinen Körnern. Zum Erhitzen dient eine Glasretorte, welche $\frac{1}{2}$ Liter fasst. Der Hals der Retorte wird durch eine weite Kautschukröhre und eine weite Glasröhre mit einer Waschflasche verbunden, die schwache Alkalilösung enthält; aus der zweiten Tubulatur dieser Flasche geht dann das Gas in den leeren Sack. Der Hahn und die Leitungsröhre müssen auch hier weit sein (Seite 154). 50 Liter Sauerstoffgas so bereitet kosten etwa einen Franken (8 Silbergroschen).

sultirende Gas. Für gleiches Volumen giebt das Leuchtgas allerdings geringeren Lichteffect als Wasserstoffgas, weil die Hitze der Flamme geringer ist, aber man kann dies durch Vergrösserung der Flamme ausgleichen und dann kommt das Licht doch billiger als mit Wasserstoffgas, ohngeachtet letzteres weniger Sauerstoffgas beansprucht. Natürlich muss der Apparat nach dem Principe von Maugham construirt sein. Debray sagt, dass man bei der Anwendung von Leuchtgas, für die Stunde etwa 40 Liter Sauerstoff bedarf.

Von den Chemikern ist die Hitze der Knallgasflamme schon immer zum Schmelzen kleiner Mengen strengflüssiger Substanzen benutzt worden, neuerlichst aber haben sie Deville und Debray auch zum Schmelzen grösserer Mengen von Platin und der sogenannten Platinmetalle angewandt. Ohngeachtet der hierzu empfohlene Apparat bei Platin abgebildet ist (Bd. II. 3, S. 926), mag er auch hier eine Stelle finden, da er jedenfalls allgemeinerer Verwendung fähig ist. Fig. 57 zeigt denselben. Man erkennt in ihm das Princip des Rohres von Maugham. Der Schmelzraum (Ofen) aus Kalk, besteht aus zwei Theilen, nämlich aus dem in einem Stücke Kalk ausgehöhlten Bette *B* und dem darauf gelegten Gewölbe *AA*, ebenfalls von Kalk. Bei *D* ist mittelst einer Raspel ein Ausguss gemacht. Das Gebläse besteht aus dem Rohre *EE*, *E'E'*, das oben von Kupfer, unten von Platin ist. hier konisch zuläuft und bei *Q* durch eine entsprechende Oeffnung im Gewölbe des Ofens geht. In diesem Rohre befindet sich die engere kupferne Röhre *CC*, unten mit einem Knopfe von Platin, *C'*, versehen und durch die Druckschraube *p* höher oder tiefer stellbar. Dieser Röhre wird mittelst des Hahns *O* Sauerstoffgas zugeführt, während Wasserstoffgas durch den Hahn *H* in die äussere, weitere Röhre tritt. Stellt man die Hähne so, dass eine vollkommene Knallgasflamme erhalten wird, so ist begreiflich die Temperatur am höchsten, der Apparat dann aber nur zum Schmelzen von Metallen anwendbar, die sich bei der sehr hohen Temperatur nicht oxydiren; giebt man den Hähnen aber eine solche Stellung, dass ein Ueberschuss von Wasserstoffgas vorhanden ist, so wird der Apparat auch für andere Metalle anwendbar sein. Für nicht wenige Schmelzungen kann hier ebenfalls das Wasserstoffgas durch Leuchtgas ersetzt werden (s. bei Platin a. a. O.).

Fig. 57.



Auch die hohe Temperatur, welche beim Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft entsteht, die gewönliche Wasserstoffgasflamme, lässt sich zu Schmelzungen verwenden. Gore[1]) leitete das Wasserstoffgas aus einem Entwickelungsapparate, welcher das Gas so reichlich

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 52. Es findet sich hier die Zeichnung eines Entwickelungsapparates, der aber keine Vorzüge vor dem Seite 199, Figur 89 abgebildeten hat.

liefert, dass es unter einem hinreichenden Drucke ausströmt (ohngefähr 2 Fuss Wasserdruck), in eine acht Zoll lange, einen halben Zoll weite schmiedeeiserne Röhre (Gasröhre), die oben durch eine sehr dünne, mit sieben höchst feinen Löchern durchbohrte Eisenplatte geschlossen war, und erhielt so eine Flamme von 20 Zoll Höhe, in welcher starker Kupferdraht leicht schmolz und auch mässig starker Platindraht zum Schmelzen gebracht werden konnte. Er empfiehlt den Apparat zu Schmelzungen, wie sie bei Analysen vorkommen. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass das Gas auch aus einem Reservoir geliefert werden kann, wenn dieses hinreichend starken Druck zulässt.

Beladet man Wasserstoffgas mit dem Dampfe eines flüssigen, sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffes, z. B. mit dem Dampfe der sehr flüchtigen Flüssigkeiten (Destillaten) aus Petroleum oder Steinkohlentheer, so wird die nicht leuchtende Flamme desselben stark leuchtend, wie die Flamme des Leuchtgases. Um dies zu zeigen, kann der in Fig. 58 abgebildete einfache kleine Apparat dienen. In dem weitmündigen Glasgefässe befindet sich Baumwolle, welche mit dem erwähnten flüchtigen Kohlenwasserstoffe benetzt ist. Lässt man nun durch die zweischenklige Glasröhre aus einem Gasbehälter oder aus einem Entwickelungsapparate Wasserstoffgas in dasselbe treten, so verdunsten diese Flüssigkeiten in dem Gase, und wird es angezündet, so brennt es mit langer heller Flamme. Die nicht leuchtende Wasserstoffgasflamme berusst einen hineingehaltenen Porzellanteller nicht, dieser beschlägt nur mit Thau von Feuchtigkeit, indem sich der entstehende Wasserdampf darauf verdichtet, hält man aber den Teller in die auf angegebene Weise leuchtend gemachte Flamme, so setzt sich Russ darauf ab, es muss also Russ in derselben vorhanden sein. Von diesem glühenden Russe (Kohlenstoff) rührt das Leuchten her; die genannten Kohlenwasserstoffe verbrennen nämlich unter Ausscheidung von russförmigem Kohlenstoff, der erst am äussersten Saume der Flamme zur Verbrennung gelangt, in der Flamme glühend ist. Man hat eine Flamme, wie sie sich beim Einstreuen von Lycopodium in eine Wasserstoffgasflamme zeigt (Seite 205).

Fig. 58.

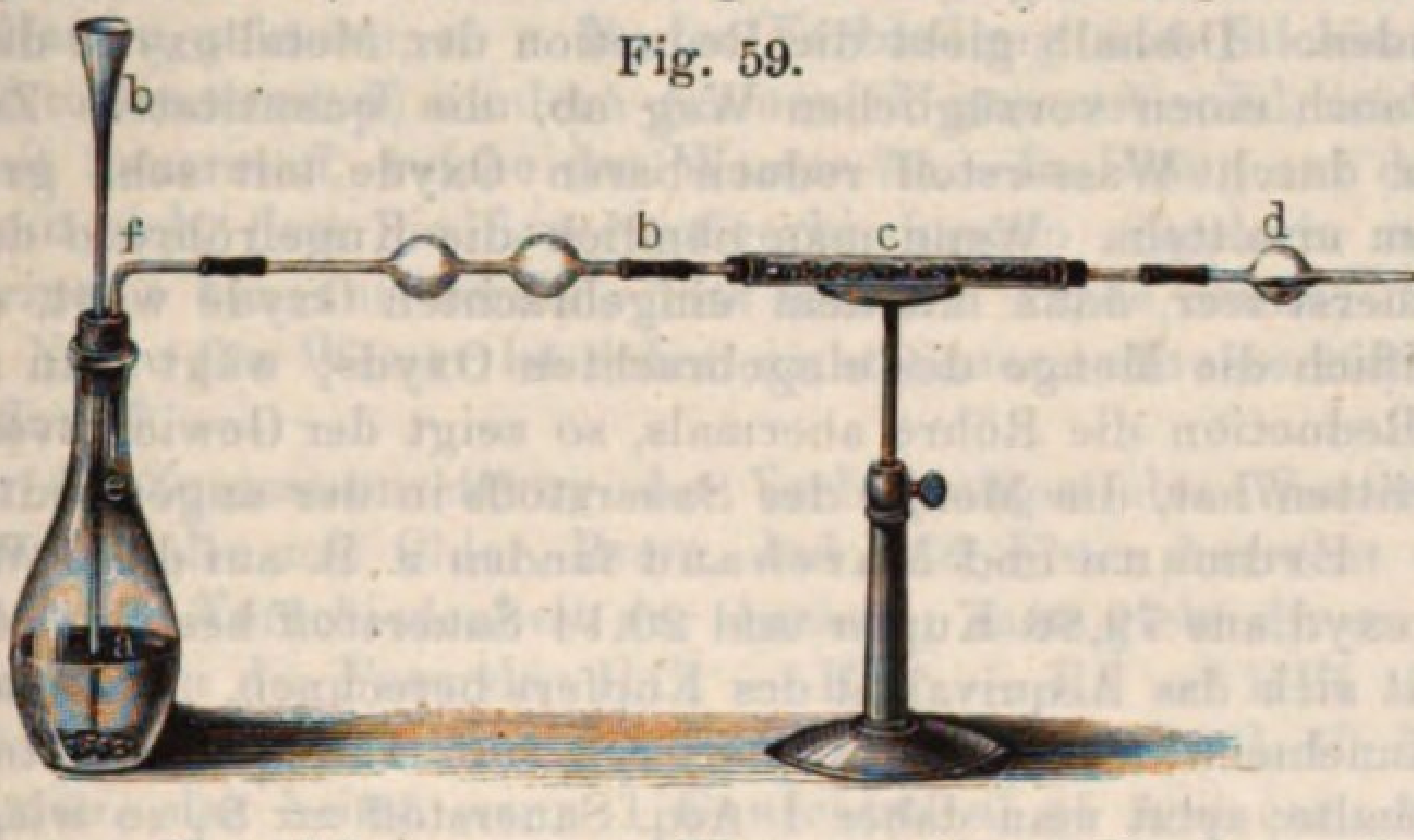


Der allgemeineren Anwendung des aus verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, durch Zink oder Eisen entwickelten Wasserstoffgases als Heizmaterial und für den Zweck der Beleuchtung, steht der verhältnissmässig hohe Gestehungspreis des so gewonnenen Gases hindernd entgegen. Wird Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet, so resultirt Wasserstoffgas, gemengt mit Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas. Aus diesem Gemenge lässt sich das Kohlensäuregas sehr leicht durch Kalkhydrat (gelöschten Kalk) entfernen, und dann kann das übrige Gas für viele Zwecke wie reines Wasserstoffgas benutzt werden. Es ist wahrscheinlich, dass diesem billig herzustellenden Gase, welches man Wassergas zu nennen pflegt, eine grosse Zukunft bevorsteht. Die Menge des Kohlenoxydgases ist übrigens um so geringer, je mehr bei dem Zersetzungsprocesse der Wasserdampf überwiegt, und wenn man das Gasgemenge, welches von den Kohlen abzieht, nochmals mit etwas Wasserdampf über glühende Ziegelsteine gehen lässt, so wird das Kohlenoxydgas grösstentheils in Kohlensäuregas verwandelt (Jacquelin [1]).

[1]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. CXL, S. 129.

Auf das kräftige Vereinigungsstreben zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gründet sich die Anwendung des Wasserstoffgases zur Abscheidung mancher Metalle aus ihren Oxyden, zur Reduction mancher Metalle aus ihren Oxyden. Ist z. B. in die Kugelröhre *d* des Fig. 59 abgebildeten

Fig. 59.



Apparates zur Entwickelung von Wasserstoffgas Kupferoxyd (CuO) gebracht und die Röhre mit der Chlorcalciumröhre *c* des Apparates verbunden worden, und erhitzt man das Oxyd in der Kugelröhre durch eine Lampe, nachdem die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas aus dem Apparate verdrängt worden ist, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der Oxyde unter Erglühen (der Wasserstoff wird durch den Sauerstoff der Oxyde verbrannt), es entweicht Wasserdampf, der beim Austreten aus der Röhre Nebel bildet, und in der Röhre bleibt schliesslich metallisches Kupfer zurück, das sich durch seine rothgelbe Farbe sehr von dem schwarzen Oxyde unterscheidet und das beim Drücken mit einem glatten harten Körper (z. B. dem Pistill einer Achatreibschale) Metallglanz erhält. Der Vorgang lässt sich wie folgt verdeutlichen: CuO und H geben Cu und HO. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die Kugelröhre *b* des Apparates zur Ablagerung von Feuchtigkeit aus dem Gase dient (Seite 205), und dass auch ein Gasentwickelungsapparat von anderer Form anwendbar ist, oder dass ein Gasbehälter das Wasserstoffgas für den Zweck liefern kann. Nach H. Rose lässt sich für manche Fälle die Reduction in einem Porzellantiegel oder Platintiegel ausführen, anstatt in einer Kugelröhre. Man leitet das Wasserstoffgas mittelst einer Röhre durch eine Oeffnung im Deckel des Tiegels zu den darin erhitzten Oxyden.

Mag man den einen oder anderen Weg zur Reduction der Oxyde mittelst Wasserstoffgas einschlagen, immer muss das Gas trocken und frei sein von Arsenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, weil diese Veranlassung geben zur Entstehung von Arsen-, Phosphor-, Kohlenstoff-Metallen, indem sich das Arsen, der Phosphor, der Kohlenstoff dieser Gase mit dem reducirten Metalle verbinden; auch ein Gehalt an Schwefelwasserstoffgas ist bisweilen nachtheilig. Reine Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases müssen deshalb genommen werden, oder man muss das Gas, ehe es die Trockenröhre passirt, durch Reinigungsröhren gehen lassen (Seite 197). Manche Metalloxyde werden so leicht durch Wasserstoffgas reducirt, dass man sie gar nicht oder doch nur mässig zu erhitzen braucht, aber dann werden einige Metalle so locker, so porös erhalten, dass sie, an die Luft gebracht, zu Oxyd verglühen, sich von selbst entzünden.

Zur Abscheidung (Reduction) der Metalle in grösserem Maassstabe ist das Wasserstoffgas bislang noch nicht benutzt worden, aber dem Chemiker ist es ein äusserst werthvolles Reductionsmittel; die Metalle resultiren nämlich bei seiner Anwendung sehr rein, da sie sich mit Wasserstoff nicht direct verbinden. Deshalb giebt die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoffgas auch einen vorzüglichen Weg ab, die quantitative Zusammensetzung der durch Wasserstoff reducirbaren Oxyde mit sehr grosser Genauigkeit zu ermitteln. Wenn man nämlich die Kugelröhre *d* des obigen Apparats zuerst leer, dann mit dem eingebrachten Oxyde wägt, so erfährt man begreiflich die Menge des eingebrachten Oxyds; wägt man nun, nach beendeter Reduction die Röhre abermals, so zeigt der Gewichtsverlust, welchen sie erlitten hat, die Menge des Sauerstoffs in der angewandten Menge des Oxyds. Erdmann und Marchand fanden z. B. auf diese Weise, dass das Kupferoxyd aus 79,86 Kupfer und 20,14 Sauerstoff besteht. Aus diesen Zahlen lässt sich das Aequivalent des Kupfers berechnen. Wir haben allen Grund anzunehmen, dass das Kupferoxyd auf 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Kupfer enthalte; setzt man daher 1 Aeq. Sauerstoff = 8, so wiegt 1 Aeq. Kupfer 31,7, denn 20,14 : 79,86 = 8 : 31,7. So in allen Fällen, wo kein Zweifel darüber stattfindet, wie viel Aequivalente (oder Atome) Sauerstoff und Metall in einem Oxyde vorhanden sind.

Wie viele Oxyde, so werden auch viele Schwefelmetalle und Chlormetalle durch Wasserstoffgas zerlegt, indem die gasförmigen Verbindungen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff entstehen. Erhitzt man z. B. Schwefelantimon in Wasserstoffgas, so erhält man metallisches Antimon und Schwefelwasserstoff; erhitzt man Eisenchlorür in Wasserstoffgas, so resultiren metallisches Eisen und Chlorwasserstoff. Aus der so gefundenen Zusammensetzung der Schwefelmetalle und Chlormetalle können dann begreiflich wiederum die Aequivalente oder Atomgewichte der Metalle berechnet werden, wenn man nicht ungewiss darüber ist, aus wie vielen Aequivalenten oder Atomen Metall und Schwefel oder Chlor die Verbindung besteht.

Der chemische Charakter des Wasserstoffs ist unzweifelhaft der eines Metalloids; der Wasserstoff stellt einen entschiedenen Gegensatz zu den Oxygenoiden dar, also zu Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w.; mit diesen bildet er ausgezeichnete Verbindungen, während seine Neigung, mit den Metallen Verbindungen einzugehen, sehr gering ist, diejenigen Metalle ausgenommen, deren Charakter dem der Nichtmetalle gleicht und welche man deshalb auch wohl den Nichtmetallen zuzählt (Seite 10).

Mit wenigen Ausnahmen sind die Verbindungen, welche der Wasserstoff mit einem anderen Elemente bildet, gasförmig oder doch flüchtig (verdampfbar); zu den Ausnahmen gehören die Verbindungen, in denen das andere Element überwiegt, ein Beweis, dass der Wasserstoff in seinen Verbindungen gleichsam das vergasende Element ist.

Die Namen für die Verbindungen werden im Allgemeinen auf sehr einfache Weise gebildet; man hängt das Wort Wasserstoff dem Namen des anderen Elementes an, z. B. Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoff. Bei den Verbindungen mit den Halogenen (den Salzbildern), welche Verbindungen die Wasserstoffsäuren sind, fügt man noch das Wort Säure hinzu; z. B. Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure. Bei den Verbindungen

mit Schwefel, Selen, Tellur, welche man auch für Säuren nimmt (Sulfosäuren u. s. w.), thut man dies nicht, man sagt Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, oder man drückt den sauren Charakter auf andere Weise aus, sagt Wasserstoffsulfid u. s. w. Manchen Verbindungen hat man die älteren empirischen Namen gelassen, so z. B. der Verbindung mit Stickstoff, welche nicht Stickstoffwasserstoff, sondern Ammoniak genannt wird, und der Verbindung mit Sauerstoff, welche das Wasser ist. In Bezug auf das letztere erinnere man sich, dass die Sauerstoffverbindungen allgemein nach einem anderen Principe benannt werden, dass man sie Oxyde nennt; der wissenschaftliche Name für Wasser ist daher nicht Sauerstoffwasserstoff, sondern Wasserstoffoxyd.

Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen des Wasserstoffs mit den Halogenen, also mit Chlor, Brom, Jod und Fluor herrscht unter den Chemikern keine Verschiedenheit der Ansicht; man giebt diesen gasförmigen Verbindungen die Formeln: HCl — HBr — HJ — HFl. Diese Formeln repräsentiren 2 Volumina der Verbindungen, wenn H, Cl, Br. u. s. w. = 1 Volumen, das heisst wenn 1 Gewichtstheil (1 Aequivalent) Wasserstoff = 1 Volumen gesetzt wird, 35,5 Gewichtstheile (1 Aeq.) Chlor ebenfalls = 1 Volumen u. s. w. Die Formeln repräsentiren 4 Volumina der Verbindungen, wenn H, Cl u. s. w. = 2 Volumina, das heisst, wenn 1 Gewichtstheil Wasserstoff = 2 Volumina angenommen wird, also 0,5 Wasserstoff = 1 Volumen ($H = H_2$ oder h_2, Seite 75 u. f.).

Hinsichtlich der Zusammensetzung der ebenfalls gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit Stickstoff, Phosphor (auch Arsen und Antimon) sind die Ansichten gleichfalls nicht getheilt; man giebt allgemein diesen Verbindungen die Formeln: H_3N — H_3P — (H_3As — H_3Sb). Auch diese Formeln repräsentiren resp. 2 oder 4 Volumina der Verbindungen.

Anders verhält es sich bei den Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, Schwefel, Selen (auch Tellur). Giebt man diesen Verbindungen die Formeln: HO — HS u. s. w., so repräsentiren die Formeln, unter der angegebenen Voraussetzung, nicht resp. 2 und 4 Volumina der Verbindungen im Gaszustande, sondern nur resp. 1 Volumen oder 2 Volumina. Sollen daher auch hier die Formeln 2 oder 4 Volumina vorstellen, so müssen sie verdoppelt werden, so muss man sie H_2O_2 — H_2S_2 u. s. w. schreiben, und dies thun auch manche Chemiker (Seite 77). In Rücksicht darauf, dass $O = \frac{1}{2}$ Vol., $S = \frac{1}{2}$ Vol. u. s. w., wenn $H = 1$ Vol. gesetzt wird, sind von anderen Chemikern die Atomgewichte des Sauerstoffs, des Schwefels u. s. w. verdoppelt worden; die doppelt so hohen Atomgewichte, denen man die Zeichen Θ, S u. s. w. giebt, sind dann 1 Vol., wie H 1 Vol. ist. Nach dieser Erhöhung der Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels, werden begreiflich die Formeln für die fraglichen Verbindungen: $H_2\Theta$ — H_2S u. s. w.; dann entsprechen ohne Weiteres diese Formeln 2 Volumina, und zwar sind die Umstände dieselben, unter denen HCl, H_3P u. s. w. 2 Volumen entsprechen (Seite 79).

Nimmt man für Sauerstoff, Schwefel, Selen (auch Tellur) die doppelt so hohen Atomgewichte an, so zerfallen alle die im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen des Wasserstoffs in drei Gruppen. Die erste Gruppe umfasst die Verbindungen, in denen 1 Atom Wasserstoff auf 1 Atom des anderen Elementes kommt: es gehören hierher HCl — HBr — HJ — HFl. — Die zweite Gruppe umfasst die Verbindungen, in denen auf 2 Atome

Wasserstoff 1 Atom des anderen Elementes kommt; es sind dies $H_2\Theta$ — H_2S, H_2Se, (H_2Te). — Die dritte Gruppe enthält die Verbindungen, in denen 3 Atome Wasserstoff auf 1 Atom des anderen Elementes kommen, nämlich H_3N — H_3P — (H_3As — H_3Sb). Man nennt hiernach Chlor, Brom u. s. w. einatomige Elemente; Sauerstoff, Schwefel u. s. w. zweiatomige Elemente, Stickstoff, Phosphor u. s. w. dreiatomige Elemente. Da der Kohlenstoff, nach Erhöhung seines Atomgewichtes von 6 auf 12, mit Wasserstoff die Verbindung H_4C bildet, so wird derselbe als ein vieratomiges Element betrachtet. Wohin Kiesel und Bor, die noch fehlenden nichtmetallischen Elemente, gehören, ist noch nicht ermittelt.

Die Zusammensetzung der Verbindungen der aufgeführten Gruppen wird sehr allgemein als Muster, als Type, für die Zusammensetzung aller übrigen chemischen Verbindungen betrachtet. Man denkt sich nämlich alle Verbindungen diesen Verbindungen des Wasserstoffs analog zusammengesetzt, dadurch von diesen unterschieden, dass sich an der Stelle des Wasserstoffs ein anderes Element oder ein zusammengesetztes Radical befindet, man vergleicht alle übrigen Verbindungen mit Wasserstoffverbindungen (Typentheorie). Da die zu einer Gruppe gehörenden Wasserstoffverbindungen einander vollkommen analog sind, sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass der Wasserstoff mit verschiedenen, einander chemisch ganz ähnlichen Elementen verbunden ist, so kann eine Verbindung einer jeden Gruppe als Repräsentant der übrigen Verbindungen dieser Gruppe gelten, nämlich als Type für die übrigen Verbindungen der Gruppe genommen werden. Man hat dazu die bekanntesten Verbindungen jeder Gruppe gewählt; in der ersten Gruppe: HCl, in der zweiten: $H_2\Theta$, in der dritten: H_3N.

Jodwasserstoff: HJ, Fluorwasserstoff: HFl, Chlornatrium: $NaCl$, Jodkalium: KaJ, Fluorcalcium: $CaFl$, sind Verbindungen vom Typus HCl. Im Jodwasserstoff ist das Chlor der Type, durch Jod vertreten, im Fluorwasserstoff durch Fluor; im Chlornatrium ist der Wasserstoff der Type durch Natrium vertreten; im Jodkalium der Wasserstoff durch Kalium, das Chlor durch Jod u. s. w. Um die Vertretung anschaulicher zu machen, pflegt man die Formeln wie folgt zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\text{(Type)} — \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} — \left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\} — \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} — \left.\begin{matrix}Ka\\J\end{matrix}\right\} — \left.\begin{matrix}Ca\\Fl\end{matrix}\right\}.$$

Cyanäthyl: C_3H_5N, ist eine Verbindung von demselben Typus; der Wasserstoff ist durch das zusammengesetzte Radical Aethyl: C_2H_5, das Chlor durch das zusammengesetzte Radical Cyan, CN, vertreten, es erhält die Formel: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}$.

Kali (Kaliumoxyd): $Ka_2\Theta$, ist eine Verbindung vom Typus: $H_2\Theta$, also eine Verbindung, welche analog dem Wasser zusammengesetzt ist. Man schreibt die Formel für die Type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, das Kali ist dann $\left.\begin{matrix}Ka\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$; es sind darin beide Atome Wasserstoff durch Kalium vertreten. Kalihydrat ist $\left.\begin{matrix}H\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$; nur ein Atom Wasserstoff ist hier durch Kalium vertreten. Schwefelammonium: $(H_4N)_2S$, gehört demselben Typus an, ist $\left.\begin{matrix}H_4N\\H_4N\end{matrix}\right\}S$; die beiden Atome Wasserstoff sind durch das zusammengesetzte Radical Ammonium

vertreten, der Sauerstoff ist durch Schwefel vertreten. Im salpetersauren Kali: $KaN\Theta_3$, der die typische Formel: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$ erhält, ist 1 Atom Wasserstoff durch das Säureradical $N\Theta_2$, das zweite Atom Wasserstoff durch Kalium vertreten.

Amidkalium oder Kaliumamin: KaH_2N, ist eine Verbindung vom Typus: H_3N; 1 Atom Wasserstoff der Type ist durch 1 Atom Kalium vertreten: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\\Ka\end{matrix}\right\}N$. Methylamin: $ЄH_5N$, gehört demselben Typus an, ist $\left.\begin{matrix}H\\H\\(ЄH_3)\end{matrix}\right\}N$, 1 Atom Wasserstoff ist durch das Radical Methyl: $ЄH_3$, vertreten.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Atome eines Elementes nicht im freien Zustande bestehen können, sondern nur in Verbindungen, und dass sie sich unter einander verbinden, zu sogenannten Molekülen, wenn sie aus einer Verbindung abgeschieden werden und nicht Atome eines anderen Elementes finden, mit denen sie sich zu vereinigen vermögen, giebt man dem freien Wasserstoff die Formel: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$. Die Formel stellt das Molekül des Wasserstoffs dar, das aus 2 Atomen Wasserstoff besteht, wenn H (1 Gewichtstheil Wasserstoff) = 1 Atom Wasserstoff (Seite 85). Begreiflich kann dann das Molekül Wasserstoff: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ als die Type für die Verbindungen der ersten der erwähnten Gruppen genommen werden, kann z. B. $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ betrachtet werden als $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor vertreten ist. Die Type $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ wird dann überflüssig. Die Anhänger der Typentheorie pflegen indess meistens $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ für verschiedene Typen gelten zu lassen, die letztere Type als eine abgeleitete Type zu unterscheiden (Seite 86 u. f.).

Da man mit den aufgeführten Typen nicht ausreicht, so nimmt man noch multiple Typen und gemischte Typen an. Die ersteren sind Vielfache der erwähnten Typen, die letzteren Combinationen von verschiedenen Typen. $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ — $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ — $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ — $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ sind z. B. multiple Typen; $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$ ist eine gemischte Type, die Type Wasserstoff-Wasser.

Eisenchlorid: Fe_2Cl_3 ist $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{(Fe_2)}\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ ist eine Verbindung vom Typus: $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$; die 3 Atome Wasserstoff der Type sind durch (Fe_2) vertreten, man sagt daher: (Fe_2) repräsentire ein dreiatomiges Element oder Radical. Jedes dreiatomige Element oder Radical kann nämlich drei Atome eines einato-

migen Elements oder Radicals vertreten, jedes zweiatomige Element kann zwei Atome eines einatomigen Elements vertreten. Man drückt die Zweiatomigkeit oder Dreiatomigkeit u. s. w. durch Kommata aus. Phosphorsäurehydrat: $PH_3\,\Theta_4$ ist $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ ist eine Verbindung des multiplen Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$; 3 Atome Wasserstoff des Typus sind durch das dreiatomige Radical $P\Theta$ vertreten. Die Atomigkeit eines Elementes kann übrigens in verschiedenen Verbindungen verschieden sein; der Stickstoff: N, ist z. B. nicht immer dreiatomig, er kann auch einatomig oder fünfatomig sein (s. die Einleitung).

Activer Wasserstoff. Nach Osann kann der Wasserstoff, wie der Sauerstoff, in einem activen allotropischen Zustande auftreten; in diesem Zustande übt er so kräftige desoxydirende Wirkungen aus, als der active Sauerstoff oxydirende Wirkungen ausübt. Wasserstoffgas, das man aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickelt hat, scheidet, nach Osann, aus einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, in welche man das Gas leitet, kein Silber aus, wirkt also nicht desoxydirend auf das Oxyd. Wird aber Wasser durch den galvanischen Strom zerlegt, so scheidet das hier am negativen Pole auftretende Wasserstoffgas aus der fraglichen Silberlösung Silber ab, wenn es in dieselbe geleitet wird. Activer Sauerstoff (Ozon-Sauerstoff) verwandelt gelbes Blutlaugensalz in rothes durch Oxydation, während activer Wasserstoff, umgekehrt, rothes Blutlaugensalz in gelbes verwandelt, durch Desoxydation. So interessant der active Wasserstoff hiernach erscheint, man hat ihm bei weitem nicht so viel Aufmerksamkeit geschenkt, als dem activen Sauerstoffe, weil er von einer geringeren praktischen Bedeutung ist. Ueberdies ist die Existenz desselben durch neuere Versuche von Brunner[1]) zweifelhaft geworden, wenigstens fand Brunner, dass gewöhnliches, aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickeltes Wasserstoffgas aus Silberlösung, Platinlösung, Palladiumlösung die Metalle fälle, und zwar Platin so bedeutend, dass es zur Abscheidung dieses Metalls anwendbar erscheint.

Verbindungen des Wasserstoffs.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Der Wasserstoff ist fähig, mit Sauerstoff zwei Verbindungen zu bilden, nämlich das Wasser: HO, und das Wasserstoffsuperoxyd: HO_2.

Wasser (Wasserstoffoxyd). — Formel: HO oder H_2O ($\overset{\cdot\cdot}{H}O$). — Aequivalent, Mischungsgewicht, Atomgewicht: 9 oder 112,5. — Zeichen auch Aq. oder aq. (aqua). — Formel auch H_2O_2 oder $H_2\Theta$ (= 18). — In 100: Wasserstoff 11,11, Sauerstoff 88,89. — Specif. Gewicht 1,000 (als

1) Dingl. Poyt. Journ. Bd. CLXXI, S. 287.

Einheit). — Specif. Gewicht des Dampfes 4,5 (Wasserstoffgas = 1), 0,622 (atmosphärische Luft = 1), 0,5625 (Sauerstoff = 1).

Mit Bestimmtheit erkannte zuerst Cavendish ums Jahr 1780, dass bei dem Verbrennen der brennbaren Luft (des Wasserstoffgases) in Lebensluft (in Sauerstoffgas), nur Wasser entsteht, nachdem schon vorher das Auftreten von Wasser bei dem Verbrennen der brennbaren Luft von verschiedenen anderen Chemikern (z. B. Pristley) bemerkt worden war. Der damals geltenden Ansicht von der Verbrennung gemäss, glaubte man, das Wasser sei in den Gasen mit Phlogiston verbunden, werde bei der Verbrennung abgeschieden. Im Jahre 1783 bewies Lavoisier, dass das Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist; er suchte die quantitative Zusammensetzung zu ermitteln und zerlegte auch das Wasser durch glühendes Eisen (Seite 190). Von ihm und Anderen wurde Wasserstoffgas durch Sauerstoffgas in Apparaten verbrannt, welche die Aufsammlung des entstehenden Wassers gestatteten, um darzuthun, dass das erhaltene Wasser genau so viel wiege, wie die verbrannten Gase. Diese Versuche haben ein hohes geschichtliches Interesse, brauchen aber jetzt nicht wiederholt zu werden, da wir Wege kennen gelernt haben, auf denen die Zusammensetzung des Wassers sich genauer ermitteln lässt. Dass bei dem Verbrennen von Wasserstoffgas Wasser sich bildet, zeigt der schon oben Seite 205 angegebene Versuch; ein trockenes kaltes Gefäss, das man über die Flamme von getrocknetem brennenden Wasserstoffgase hält, beschlägt mit einem Thau von Feuchtigkeit.

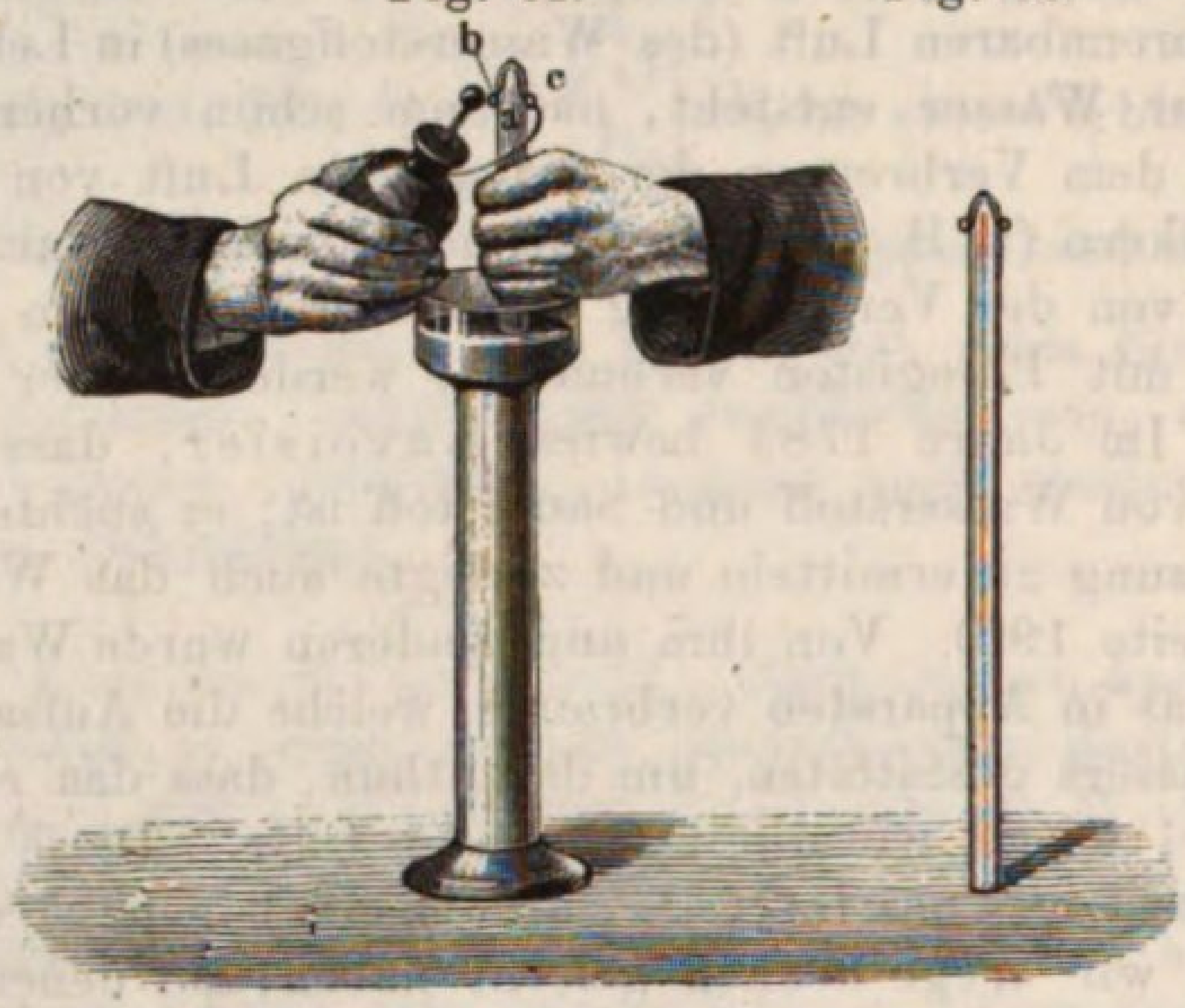
Gay-Lussac fand im Jahre 1805, dass sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas genau in dem Verhältnisse von 2 Vol. (2 Maassen) Wasserstoffgas und 1 Vol. (1 Maass) Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen. An den, diese wichtige und folgenreiche Entdeckung bestätigenden Versuchen nahm auch Humboldt Theil. Ein Gemenge der beiden Gase in dem angegebenen Verhältnisse ist, wie wir wissen, das früher, Seite 209, erwähnte Knallgas, und es verdient bemerkt zu werden, dass schon Cavendish hervorhebt, die Explosion beim Anzünden eines Gemenges aus brennbarer Luft und Lebensluft sei am heftigsten, wenn die Lebensluft in demselben die Hälfte vom Volumen der brennbaren Luft betrage. Das Gemenge, das Knallgas, kann beliebig lange aufbewahrt werden, die beiden Gase verbinden sich nicht ohne Weiteres zu Wasser, und selbst hoch gesteigerter Druck kann die Vereinigung nicht erzwingen; man hat die Gase unter einem Drucke von 150 Atmosphären zusammengebracht, ohne dass Vereinigung stattfand.

Die chemische Vereinigung der gemengten Gase erfolgt aber, und zwar plötzlich, in höherer Temperatur, also beim Anzünden, das durch eine Flamme, einen glühenden Körper oder durch den elektrischen Funken bewerkstelligt werden kann. Die plötzliche Ausdehnung des entstehenden Wasserdampfs veranlasst stets heftige Erschütterung, und unter gewöhnlichen Umständen zeigt sich die früher erläuterte heftige Explosion.

Um zu beweisen, dass sich die Gase in dem angegebenen Verhältnisse vereinigen und um das Auftreten von Wasser sichtbar zu machen, lässt man die Vereinigung in einer starken graduirten Glasröhre über Quecksilber vor sich gehen. Man bedient sich dazu der in Fig. 60 (a. f. S.) abgebildeten, etwa 13 Zoll (34 Centimeter) langen, 6 Linien (13 Millimeter) weiten Röhre, in welcher, nahe dem zugeschmolzenen Ende, also am Kopfe der Röhre, zwei mit Oehren versehene Platindrähte, einander gegenüber, so

eingeschmolzen sind, dass die Spitzen derselben in einer geringen Entfernung von einander sich befinden; es muss nämlich zwischen den Spitzen ein elektrischer Funken überspringen können. Es ist für das Reinigen und Füllen der Röhre sehr zweckmässig, wenn die Drähte nicht frei einander gegenüberstehen, sondern so gebogen sind, dass sie an der Wölbung des Kopfes der Röhre hinlaufen. Natürlich muss man sie hierzu von grösserer und passender Länge nehmen.

Fig. 61. Fig. 60.



Man füllt die vollkommen gereinigte und trockene Röhre mit Quecksilber und sorgt dafür, dass keine Luftblasen zwischen dem Metalle und der Glaswand zurückbleiben. Man lässt das Quecksilber langsam an der Wand der Röhre hinabfliessen, schliesst die Röhre mit dem Daumen, wenn etwa noch ein Zoll an der vollständigen Füllung fehlt, und entfernt vorhandene Luftblasen durch Neigen der Röhre; die grosse Luftblase nimmt dann die kleinen mit. Der Rest des Quecksilbers lässt sich dann leicht einfüllen, ohne dass Luft zurückbleibt. Am sichersten gelingt die luftfreie Füllung auf die Weise, dass man das Quecksilber durch eine enge lange Trichterröhre bewerkstelligt [1]). Die gefüllte Röhre wird, mit dem Finger verschlossen, in das Quecksilber des als pneumatische Quecksilberwanne dienenden Glascylinders gebracht, Fig. 60. Man lässt nun einige Cubikcentimeter Sauerstoffgas in dieselbe treten, bestimmt das Volumen des Gases genau, wobei man die Röhre so tief in das Quecksilber hinabdrückt, dass in ihr das Quecksilber gleich hoch steht, wie im Cylinder (Seite 103). Hierauf berechnet man, bis zu welchem Theilstriche die Röhre mit Wasserstoffgas gefüllt werden muss, um von diesem Gase das Doppelte des Volumens des Sauerstoffgases zu haben, und bis dahin lässt man vorsichtig Wasserstoffgas eintreten. Angenommen, man habe 2,5 CC. Sauerstoffgas eingebracht, so sind 5 CC. Wasserstoffgas erforderlich; man bringt also in die Röhre so viel Wasserstoffgas, dass das Volumen beider Gase 7,5 CC. beträgt. Alsdann lässt man mittelst einer kleinen geladenen Leydener Flasche, mittelst des geladenen Deckels eines Elektrophors, überhaupt mittelst eines Funken gebenden elektrischen Apparats, einen elektrischen Funken durch das Gasgemenge hindurchschlagen. Die chemische Vereinigung erfolgt unter heftiger Erschütterung (Verpuffung) und Feuererscheinung, und, da das Volumen des entstandenen Wassers ohngefähr 2000 mal kleiner ist, als das Volumen der Gase, aus denen es entstanden, so

[1]) Ueber das Einschmelzen des Platindrahts, Graduiren der Röhre, Füllen u. s. w. siehe Bunsen's Gasometrische Methoden.

füllt sich die Röhre nach der Verpuffung bis oben hin mit Quecksilber und die Glaswand beschlägt nur mit einem Hauche von Feuchtigkeit. Bei der Verpuffung hält man die Röhre fest in der linken Hand und drückt man die Kante der Mündung derselben fest an die Wand des Cylinders. Wird die Röhre frei im Quecksilber gehalten, so schlägt der untere Theil derselben in Folge der Erschütterung leicht an die Glaswand und kann zerbrechen. Weshalb sich bei der Verpuffung kein Knall zeigt, ist oben erläutert, es ist keine Luft vorhanden, die erschüttert wird.

Soll der Versuch wie beschrieben gelingen, soll nach der Verpuffung kein Rückstand von dem einen oder anderen Gase bleiben, so muss begreiflich das angegebene Maassverhältniss bei dem Einbringen der Gase in die Röhre auf das Genaueste innegehalten werden und müssen selbstverständlich die Gase frei sein von atmosphärischer Luft. Man entwickelt das Wasserstoffgas durch Erhitzen von chlorsaurem Kali in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, in deren Mündung eine sehr enge Gasleitungsröhre befestigt ist (Fig.62), und lässt das Gas nicht eher in die Verpuffungsröhre treten, als bis sicher die Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Auf ähnliche Weise entwickelt man in dem Fig. 63 gezeichneten kleinen Apparate aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink Wasserstoffgas und lässt es in kleinen

Fig. 63. Fig. 62.



Blasen zu dem Sauerstoffgase treten. Ohne einen Gehülfen ist das Einbringen der Gase in dem richtigen Verhältnisse nicht leicht zu bewerkstelligen.

Wir haben früher gesehen, dass der elektrische Funken ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft in der elektrischen Pistole zur Explosion bringt. Daraus ergiebt sich, dass der Funken ein Gemisch von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auch dann entzündet, wenn sich in demselben zugleich Stickstoffgas befindet. Ebenso erfolgt die Entzündung auch, wenn gleichzeitig manche andere Gase vorhanden sind und wenn die beiden Gase nicht genau in dem Verhältnisse von 2 : 1 zu einander stehen. In dem letzteren Falle bleibt natürlich nach erfolgter Verpuffung der Ueberschuss des einen oder anderen Gases zurück. Lässt man z. B. durch ein Gemenge von 5 CC. Wasserstoffgas und 2 CC. Sauerstoffgas in der Verpuffungsröhre den elektrischen Funken schlagen, so vereinigen sich 4 CC. Wasserstoffgas mit 2 CC. Sauerstoffgas und es bleibt 1 CC. Wasserstoffgas übrig. Die entzündende Wirkung des elektrischen Funkens hat aber doch ihre Gränzen, sie hört auf, wenn die Menge der vorhandenen fremden Gase zu gross, oder der Ueberschuss an Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas zu beträchtlich ist. Die Entzündung kann sich dann nicht mehr durch die ganze Masse des Gasgemenges fortpflanzen, die chemische Vereinigung der beiden Gase erfolgt nicht.

Ausser durch eine Flamme und durch den elektrischen Funken wird die chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser auch noch durch andere Umstände herbeigeführt. Erhitzt man das Gemisch der beiden Gase in einem Gefässe, worin sich zerstossenes Glas oder

ein anderes scharfes Pulver befindet, so beginnen die Gase sich nach und nach ohne Explosion zu verbinden, bei einer Temperatur, welche nicht über 345° C. liegt. Die Gegenwart von Metallen veranlasst die Vereinigung bei weniger hoher Temperatur und manche Metalle, wie Platin, Iridium, führen sie bei gewöhnlicher, ja noch weit niedrigerer Temperatur herbei, wie sich aus dem folgenden Versuche ergiebt.

Fig. 64.



Hält man mittelst einer Pincette ein Stück Platinschwamm (fein zertheiltes schwammiges Platin) über den aus der Röhre des Entwickelungsapparates, Fig. 64, hervortretenden Strom Wasserstoffgas, oder über das aus einem Gasbehälter strömende Gas (Fig. 43), so wird das Platin glühend und das Gas entzündet sich, wie durch eine Flamme. Das fein zertheilte Platin veranlasst also schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase der Luft, und zwar unter so beträchtlicher Entwickelung von Wärme, dass das Platin dadurch zum Glühen kommt und dann das Gas entzündet.

Es war Döbereiner, welcher im Jahre 1824 die so merkwürdige Wirkung des schwammigen Platins entdeckte und auf dieselbe die bekannte, nach ihm benannte Zündmaschine gründete, Fig. 65. Ein hohes Glasgefäss *cc* enthält verdünnte Schwefelsäure; in dieser befindet sich eine Glasglocke *b*, welche oben am übergreifenden Deckel des Gefässes in einer mit einem Hahne versehenen Metallfassung befestigt ist, und in welcher an einem starken Drahte ein durchbohrter Cylinder von Zink (ein Zinkblock) hängt. Oeffnet man den Hahn durch Niederdrücken des Hebels *e*, so wird durch den Druck der Flüssigkeit die Luft aus der Glocke getrieben und die Säure kommt mit dem Zink in Berührung. Es erfolgt nun die Entwickelung von Wasserstoffgas, das sich, nachdem der Hahn wieder geschlossen worden, in der Glocke ansammelt und die Säure so weit verdrängt, dass das Zink über derselben sich befindet, die Gasentwickelung also aufhört. Oeffnet man nunmehr den Hahn wieder, so strömt Wasserstoffgas aus, trifft den in *f* befindlichen Platinschwamm und wird von diesem entzündet. Es ist immer zweckmässig, bei dem erstmaligen Ausströmen des Wasserstoffgases ein Stückchen starkes Papier vor den Platinschwamm zu halten, damit der Gasstrom das Platin nicht treffen kann; es könnte nämlich neben Wasserstoffgas noch Luft in der Glocke vorhanden sein, und in Folge davon durch das Platin eine heftige Explosion veranlasst werden.

Fig. 65.



Die Reibzündhölzer haben bekanntlich diese interessante Zündmaschine so gut wie verdrängt. Sie zeigt nämlich den Uebelstand, dass der Platinschwamm allmälig von seiner zündenden Kraft einbüsst, namentlich in Zimmern, wo geraucht wird und wo sich Staub auf den Schwamm ablagert. Der Tabacksrauch enthält Ammoniakgas, das die Zündkraft vernichtet; der Staub bildet allmälig einen Ueberzug auf dem Platin. Die für die Zünd-

maschine anzuwendende Schwefelsäure und das Zink müssen rein sein, es darf dem Wasserstoffgase nicht Schwefelwasserstoffgas und Arsenwasserstoffgas beigemengt werden, denn auch diese vernichten die Zündkraft des Platins.

Bringt man Platinschwamm in Knallgas, so wird er glühend und macht das Knallgas augenblicklich explodiren. Lässt man z. B. in die Fig. 60 und 61 abgebildete Verpuffungsröhre durch das Quecksilber hindurch ein Stückchen Platinschwamm in das Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas treten, so erfolgt Verpuffung, wie durch den elektrischen Funken. Macht man aus Platinschwamm und einer reichlichen Menge reinen Thons (Pfeifenthon) mit Wasser einen Teig, formt aus diesem kleine Kugeln und glüht diese aus, so veranlassen dieselben die allmälige chemische Vereinigung der beiden Gase, ohne dass Verpuffung stattfindet, weil in ihnen das wirksame Platin durch einen unwirksamen Körper gleichsam verdünnt ist, die freiwerdende Wärme nicht ausreicht, die Kugel zu lebhaftem Glühen zu erhitzen. Man kann sich zu diesem Versuche ebenfalls der erwähnten Verpuffungsröhre bedienen und darf dann eine grössere Menge der Gase in die Röhre bringen, man kann aber auch eine weitere Röhre anwenden. Ist die Menge des Thons in den Kugeln nicht gross genug, so werden sie glühend und es tritt dann Verpuffung ein. Sind solche Kugeln indess hinreichend klein, oder nimmt man ein kleines Stück einer Kugel, so erfolgt auch dann die Verpuffung nicht; das Quecksilber, auf welchem die Kugel oder das Kugelstück schwimmt, leitet die Wärme hinreichend ab. Man bemerkt dabei bisweilen, dass der platinhaltige Thon glühend wird, aber nicht hinreichend stark glühend, um die Verpuffung, Entzündung, herbeizuführen. Durch längeres Liegen an der Luft verlieren die Kugeln ihre Wirksamkeit, aber durch Ausglühen in der Spiritusflamme werden sie wieder wirksam. Unmittelbar nach dem Ausglühen sind sie höchst wirksam, deshalb mit Vorsicht zu benutzen.

Wenn man berücksichtigt, dass der Platinschwamm in dem Knallgase oder in dem Strome Wasserstoffgas (siehe oben) erst durch den Process der chemischen Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs glühend wird und dann, weil er glühend geworden, die Verpuffung des Knallgases oder die Entzündung des Wasserstoffgases veranlasst, so leuchtet ein, dass der Platinschwamm, wie gesagt, schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Feuererscheinung zu wirken vermag. Am deutlichsten zeigen dies aber die Kugeln aus platinhaltigem Thon, welche bei dem geeigneten Verhältnisse zwischen Platin und Thon gar nicht zum Glühen kommen, keine Verpuffung veranlassen. Deshalb ist der Versuch mit denselben so wichtig.

Die Wirkung des Platinschwamms und der Platinthonkugeln ist eben so wenig wie die des elektrischen Funkens auf das reine Gemenge aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas beschränkt, sondern sie äussert sich auch, wenn das eine oder andere der beiden Gase im Ueberschusse vorhanden ist, oder wenn den beiden Gasen fremde Gase, z. B. Stickstoffgas, beigemengt sind. Die Wirkung der Platinthonkugeln geht sogar weiter als die des elektrischen Funkens, das heisst, dieselben wirken noch vereinigend auf Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in einem Gasgemenge, in welchem der elektrische Funken die Vereinigung nicht mehr herbeizuführen vermag. Je mehr sich übrigens das Verhältniss der beiden Gase von dem Verhältnisse 2 : 1 entfernt, oder je grösser die Menge vor-

handener fremder Gase, desto reicher an Platin müssen die Kugeln sein, desto weniger hat man aber auch ein lebhaftes Erglühen und eine Explosion oder Verpuffung in Folge davon zu befürchten.

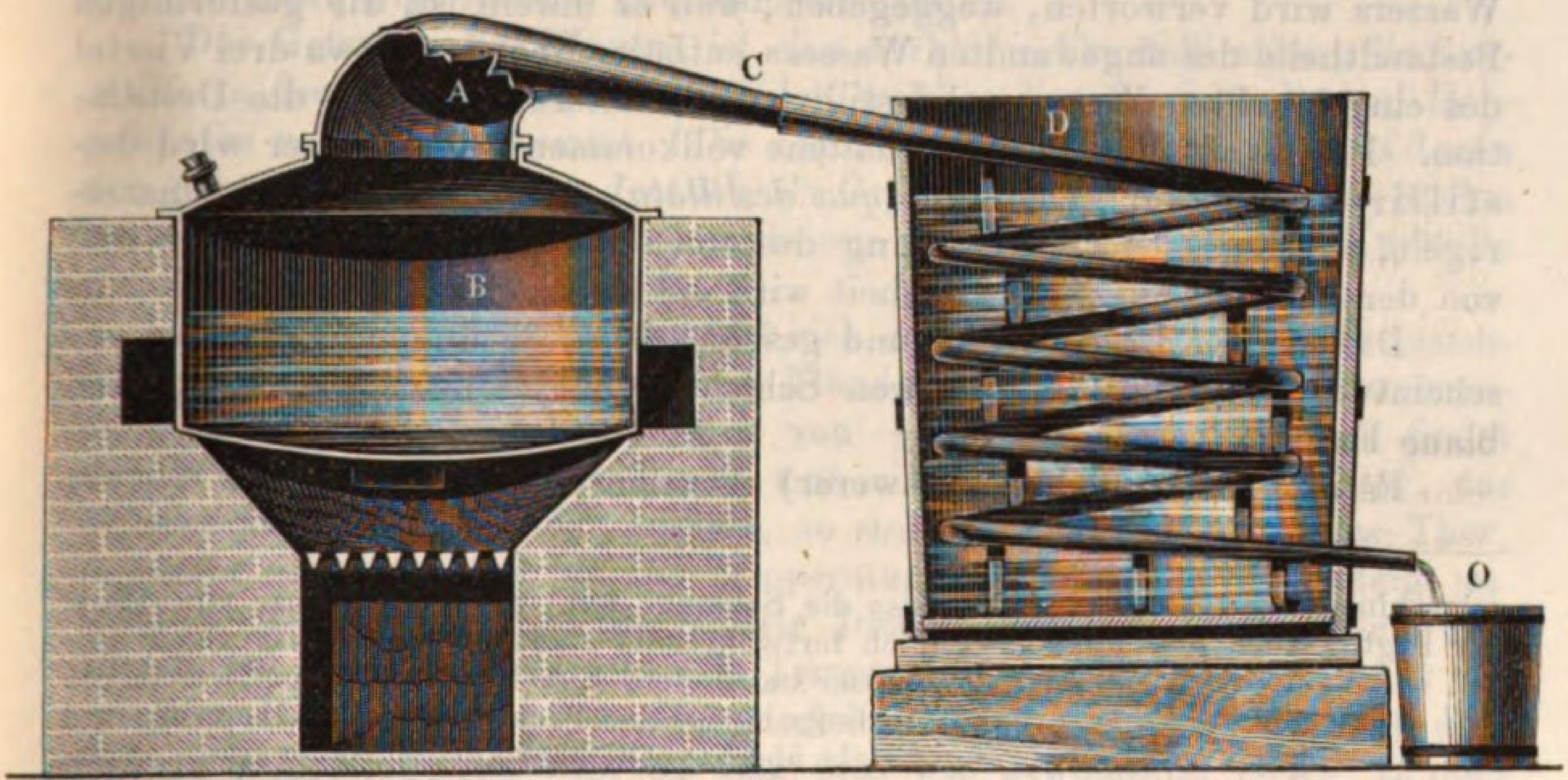
Faraday erkannte zuerst, dass die besprochene Wirkung des Platins nicht ausschliesslich dem fein zertheilten Metalle zukomme, nicht durch schwammige, poröse Beschaffenheit des Metalls bedingt sei; er beobachtete, dass eine Platte von Platin, wenn ihre Oberfläche den höchsten Grad von Reinheit zeigt, die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas unter den nämlichen Erscheinungen, wie sie der Platinschwamm hervorruft, veranlassen kann, dass der schwammige Zustand des Platins aber die Wirkung erhöht. Feiner Platindraht entzündet einen Strom Wasserstoffgas, wenn er, gelinde erwärmt, in denselben gebracht wird, wie es der Platinschwamm thut. Jacobi hat sogar gefunden, dass Platinplatten, welche sich unter Wasser befinden, das Knallgas, was über dem Wasser sich befindet, zu Wasser verdichten. Es verschwindet z. B. das durch Zersetzung des Wassers in einem Voltameter erhaltene Gas wieder, wenn es längere Zeit über den Platinplatten stehen bleibt. Poggendorff hat dies bestätigt[1]).

Wie erklärt man die Wirkung des Platins? So lange man die Wirkung auf fein zertheiltes Platin beschränkt glaubte, suchte man sie durch eine Verdichtung der Gase in den Poren zu erklären. Diese Erklärung musste natürlich, nach Faraday's Entdeckung, aufgegeben werden. Man zählte dann das Platin (und die analog wirkenden Metalle) den Contact-Körpern zu, redete von katalytischer Wirkung derselben (Seite 37). Nach Versuchen von de la Rive[2]) überzieht sich vollkommen reines Platin an der Luft oder beim Zusammentreffen mit Sauerstoff mit einer dünnen Oxydschicht. De la Rive fand nämlich, dass vollkommen gereinigte Platinflächen, welche unmittelbar nach der Reinigung mit den Polen einer Volta'schen Säule in Verbindung gesetzt werden, genau 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas liefern, während die mit dem negativen Pole in Verbindung gebrachte Platinfläche nicht mehr die entsprechende Menge Wasserstoffgas giebt, wenn man die Flächen, nach dem Abscheuren und Waschen, an der Luft trocknen lässt, ehe man sie in die zu zersetzende Flüssigkeit eintaucht. Auch gewahrte er, dass bei Anwendung von vorher getrocknetem Platin, von dem Augenblicke an, wo die Fläche mit dem negativen Pole verbunden und die Kette geschlossen wird, einige Secunden verstreichen, bevor sich das Wasserstoffgas zeigt, während die Entwickelung dieses Gases sogleich erfolgt, wenn die Fläche beim Einbringen in die Kette vollkommen blank ist. Im ersteren Falle wird nämlich der Wasserstoff, welcher sich zu entwickeln beginnt, zur Desoxydation des an der Oberfläche des Platins befindlichen Oxyds verwandt. Nach de la Rive findet daher wahrscheinlich beim Zusammentreffen des Platins mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas oder Luft abwechselnde Oxydation des Metalls durch den Sauerstoff und Reduction des Oxyds durch den Wasserstoff statt, und in Folge der bei dem chemischen Processe frei werdenden Wärme kann dabei unter günstigen Umständen das Platin glühend werden. Vielleicht ist auch die polarisirende Wirkung thätig, welche Platin auf den Sauerstoff ausübt.

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 105 und 201. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 489.

Das in der Natur in so ausserordentlicher Menge vorkommende Wasser ist zwar niemals vollkommen rein, sondern enthält mehr oder weniger von den löslichen Substanzen, mit denen es in Berührung kam, wie wir später sehen werden; aber da aus dem natürlichen Wasser durch eine sehr einfache Operation vollkommen reines Wasser erhalten werden kann, so hat man nie nöthig, das Wasser für irgend eine Verwendung aus seinen Bestandtheilen darzustellen. Diese Operation ist die Destillation, die Verwandlung des Wassers in Dampf und Verdichtung des Dampfes (Seite 118). Fig. 66 zeigt eine von den zahlreichen Formen der Destillirapparate. *B*

Fig. 66.



ist die kupferne Blase, unter der sich die Feuerung befindet; in ihr wird das Wasser zum Sieden erhitzt. *A C* ist der Helm, er verbindet die Blase mit dem in kaltem Wasser liegenden Kühlrohre *D* (Schlangenrohr), in welchem der Wasserdampf wiederum zu flüssigem Wasser verdichtet wird [1]). Es genügt zwar schon ein nicht zu enges Rohr, um die Wasserdämpfe aus der Blase in das Kühlrohr zu führen, aber da die Blase eine weite

[1]) Da während der Destillation das von den Windungen der Schlange erwärmte Wasser in die Höhe steigt, so kommen bei der obigen Einrichtung des Kühlfasses die oberen Windungen der Schlange bald in heisses Wasser zu liegen, wo sie dann nicht mehr kühlend wirken. Auf zweierlei Weise ist diesem Uebelstande vorzubeugen, Man nimmt entweder das Kühlfass höher als die Schlange, so dass das warme Wasser über diese zu stehen kommt, die Schlange stets in kaltem Wasser bleibt, oder man lässt ein Wasserrohr bis auf den Boden des Kühlfasses hinabgehen und füllt durch dasselbe von Zeit zu Zeit kaltes Wasser nach, wobei das warme Wasser oben abfliesst. Mit Recht macht man dem Kühlfasse mit der Schlange, wie es üblich ist, den Vorwurf, dass in ihm die kühlende Wirkung des Wassers sehr unvollständig erzielt wird, da die Breite der Wassermasse, im Verhältniss zu dem schmalen Kreise Wasser, den die Schlange erwärmt, zu bedeutend ist. Hat man fliessendes Wasser, z. B. aus einem Wasser-Reservoir, so lässt man die Windungen der Schlange möglichst klein machen, dafür aber die Zahl der Windungen vermehren, so dass also das Kühlfass enge und hoch ist. Durch ein Wasserrohr lässt man dann unausgesetzt kaltes Wasser nachfliessen, in solcher Menge, dass zwar das Wasser oben möglichst heiss abfliesst, die Schlange aber kalt bleibt. Ein weiteres Kühlfass mit weiten Windungen der Schlange kann man dadurch verbessern, dass man in den inneren Raum der Schlange ein leeres Fass stellt (mit Wasser gefüllt

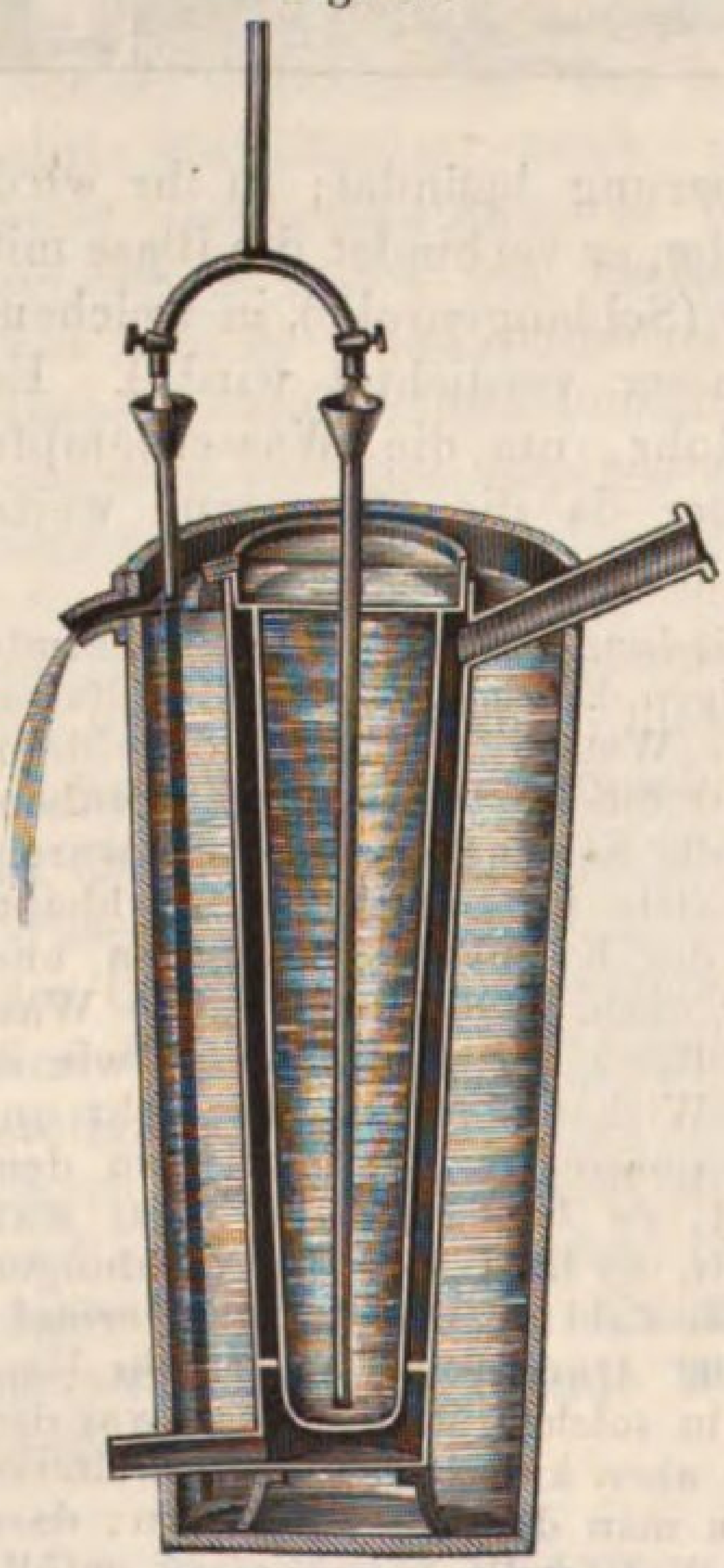
Oeffnung haben muss, um sie reinigen zu können, so wird der Helm zugleich als Verschluss dieser weiten Oeffnung benutzt. Helm und Kühlrohr sind ebenfalls von Kupfer, bisweilen verzinnt, werden aber auch von reinem Zinn genommen. Man füllt die Blase zu $^3/_4$ mit möglichst reinem, namentlich geruchlosem, gewöhnlichem Wasser, setzt den Helm auf und verstreicht die Fugen zwischen ihm, der Blase und dem Kühlrohre mit einem Teige aus Roggenmehl oder Leinkuchenmehl und Wasser (einem Lutum; man lutirt), oder man verklebt die Fugen mit Papierstreifen, die mit dem Teige bestrichen sind. Nach angezündetem Feuer beginnt die Destillation, sobald das Wasser siedet. Der zuerst übergehende, überdestillirende Theil des Wassers wird verworfen, weggegeben, weil er unrein ist, die gasförmigen Bestandtheile des angewandten Wassers enthält. Nachdem etwa drei Viertel des eingebrachten Wassers abdestillirt sind, unterbricht man die Destillation. Das durch Destillation erhaltene vollkommen reine Wasser wird destillirtes Wasser genannt (*Aqua destillata*). Von den Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Darstellung desselben befolgt werden müssen, und von der Prüfung auf seine Reinheit wird später die Rede sein.

Das Wasser ist geruchlos und geschmacklos; in dünnen Schichten erscheint es ungefärbt, in dickeren Schichten hat es, nach Bunsen, eine blaue Farbe.

Es ist 773 mal dichter (schwerer) als atmosphärische Luft, von 0°; bei

oder hinreichend beschwert), so dass die Schlange nur in einem Kranze von Wasser liegt. Auch hier muss begreiflich fortwährender Zufluss und Abfluss von Kühlwasser stattfinden. Eine Kühlvorrichtung, welche die Schlange hinsichtlich leichter Reinigung übertrifft, und welche überhaupt die zweckmässigste genannt werden kann, ist in Fig. 67 abgebildet. In dem engen hohen Gefässe von Holz oder Zinkblech steht ein etwas konisch zugehender Cylinder von Zinn, oben, seitlich, mit dem Rohre zum Einleiten der Dämpfe, unten mit der Abflussröhre für das Destillat versehen. In diesem Cylinder hängt ein engerer Cylinder von Zinn, der oben, wo er offen, eine Erweiterung hat, mittelst der er an den äusseren Cylinder anschliesst, und an welchem sich unten einige Vorsprünge befinden, um ihn genau in der Axe der letzteren zu halten. Die obere Fuge zwischen beiden Cylindern wird lutirt. Der hohle Raum zwischen beiden Cylindern bildet den ringförmigen Verdichtungsraum, dessen äussere und innere Wand, wie aus der Abbildung ersichtlich, von Aussen durch Wasser abgekühlt werden. Zwei Röhren leiten nämlich unausgesetzt kaltes Wasser, das aus einem Reservoir in dieselben fliesst, in den äusseren und inneren Wasserraum, während das erwärmte Wasser aus dem inneren Wasserraume in den äusseren überfliesst und aus diesem mit dem hier entstandenen warmen Wasser abläuft. Die aus der Blase in den Verdichtungsraum oben eintretenden Dämpfe werden in dem Raume verdichtet und das Destillat läuft unten ab. Da der innere Cylinder aus dem äusseren mit Bequemlichkeit herausgenommen werden kann, so lässt sich der Verdichtungsraum sehr leicht reinigen.

Fig. 67.



15° C. ist es 819 mal dichter als Luft von derselben Temperatur. Die Dichte, das specifische Gewicht desselben, wird gleich 1 gesetzt, bei der Angabe der Dichte, des specifischen Gewichtes, der starren und flüssigen Körper.

Unter gewöhnlichen Umständen gefriert das Wasser, erstarrt das Wasser zu Eis, wenn es unter 0° C. und R. (32° F.) abgekühlt wird; bei vollkommener Ruhe kann es unter diese Temperatur erkältet werden, ohne zu gefrieren, besonders im luftverdünnten Raume, oder wenn es mit einer Oelschicht bedeckt ist. Das Eis aber lässt sich nicht über 0° C. erwärmen, ohne zu schmelzen; daher giebt der Schmelzpunkt des Eises einen sicheren Fundamentalpunkt für die Thermometerscala ab.

Das Gefrieren des Wassers ist eine wirkliche Krystallisation; die Krystallform des Eises ist ein Rhomboëder, welches dem des isländischen Doppelspaths nahe gleich kommt. Die schönen sechsseitigen Sterne, aus denen der Schnee besteht, lassen deutlich als Grundform die sechsseitigen Säulen erkennen und an den Eisblumen lassen sich die Winkel der Krystalle messen.

Wie andere Flüssigkeiten zieht sich das Wasser beim Erkalten zusammen, aber, abweichend von anderen Flüssigkeiten, erfolgt die Zusammenziehung nur bis zu der Temperatur von + 4° C., unterhalb dieser findet wieder Ausdehnung statt. Denkt man sich z. B. ein Thermometer, das Wasser anstatt Quecksilber enthält, so sinkt das Wasser, wenn das Thermometer erkältet wird, bis zur Temperatur von + 4° C., dann steigt es wieder. Das Wasser hat die grösste Dichte, das grösste specifische Gewicht, bei + 4° C.; man sagt, die Temperatur + 4° C. ist der Punkt der grössten Dichte des Wassers. Die Ausdehnung beim Erkalten unter + 4° C. dauert fort bis zum Gefrieren, mag dies wie gewöhnlich bei 0° C. oder unter den angegebenen Umständen bei niederer Temperatur erfolgen. Das enstandene Eis ist ebenfalls leichter als das Wasser, aus welchem es sich bildet, das Eis schwimmt auf dem Wasser [1]). Aber das Eis dehnt sich nun nicht, wie das flüssige Wasser, bei weiterem Erkalten aus, sondern zieht sich dabei, wie andere starre Körper, zusammen, und zwar stärker als jeder andere starre Körper. Nach Brunner [2]) beträgt die lineare Zusammenziehung für 1° C. 0,0000375 oder $^1/_{26760}$.

Zur Ermittelung des Betrages der Ausdehnung des Wassers, des Volumens und der Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen sind von vielen Physikern Untersuchungen angestellt worden. Die folgende Tabelle ist eine Abkürzung der im ersten Bande gegebenen, nach Kopp's Untersuchungen berechneten Tabelle.

[1]) Das Schwimmen des gewöhnlichen Eises rührt allerdings zum Theil auch von den Luftblasen her, welche darin vorhanden sind. Die von dem Wasser absorbirte Luft scheidet sich beim Erstarren des Wassers in Bläschen aus.

[2]) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 116; ferner Struve, Bd. LXVI, Seite 298, ferner Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, Seite 254.

Temperatur.	Volum des Wassers (bei $0^0 = 1$)	Dichte des Wassers (bei $0^0 = 1$)	Volum des Wassers (bei $4^0 = 1$)	Dichte des Wassers (bei $4^0 = 1$)
0^0	1,00000	1,00000	1,00012	0,99988
1	0,99995	1,00005	1,00007	0,99993
2	0,99991	1,00009	1,00003	0,99997
3	0,99989	1,00011	1,00001	0,09999
4	0,99988	1,00012	1,00000	1,00000
5	0,99988	1,00012	1,00001	0,99999
6	0,99990	1,00010	1,00003	0,99997
7	0,99994	1,00006	1,00006	0,99994
8	0,99999	1,00001	1,00011	0,99989
9	1,00005	0,99995	1,00017	0,99983
10	1,00012	0,99988	1,00025	0.99975
11	1,00021	0,99979	1,00034	0,99966
12	1,00031	0,99969	1,00044	0,99956
13	1,00043	0,99957	1,00055	0,99945
14	1,00056	0,99944	1,00068	0,99932
15	1,00070	0,99930	1,00082	0,99918
16	1,00085	0,99915	1,00097	0,99903
17	1,00101	0,99899	1,00113	0,99887
18	1,00118	0,99882	1,00131	0,99869
19	1,00137	0,99863	1,00149	0,99851
20	1,00157	0,99843	1,00169	0,99831
21	1,00178	0,99822	1,00190	0,99810
22	1,00200	0,99800	1,00212	0,99789
23	1,00223	0,99778	1,00235	0,99766
24	1,00247	0,99754	1,00259	0,99742
25	1,00271	0,99730	1,00284	0,99717

Um die fortgehende Ausdehnung des Wassers unterhalb 0^0C. zu veranschaulichen, mögen die folgenden Angaben aus einer Tabelle von Despretz eine Stelle finden.

Temperatur	Volumen.
$+ 4^0$ C.	1,0000000
0^0 C.	1,0001269
$- 5^0$ C.	1,0006987
$- 9^0$ C.	1,0016311

Danach ist die Ausdehnung von 0^0 bis $- 9^0$ zwölfmal so gross, als die Ausdehnung von $+ 4^0$ bis 0^0C.

Ueber die Dichte, das specifische Gewicht, des Eises, liegen ebenfalls sehr verschiedene Angaben vor. Nach Brunner (a. a. O.) ist das specif. Gewicht bei 0^0C. 0,916, nach Dufour 0,9175, nach Plücker und Geissler 0,920; Duvernoy fand es von 0,918 bis 0,922.

Von welcher Wichtigkeit die Ausdehnung des Wassers beim Erkalten unter $+ 4^0$ C. und beim Gefrieren, für den Haushalt der Natur ist, leuch-

tet aus der folgenden Betrachtung ein. Beim Beginn der kalten Jahreszeit kühlt sich die Oberfläche der Teiche, Seen, Flüsse durch die Berührung mit der kälteren Luft und durch andere Ursachen ab; das erkaltete Wasser der Oberfläche sinkt zu Boden und macht dadurch dem unteren wärmeren Wasser Platz, das nun ebenfalls abgekühlt wird und auf gleiche Weise zu Boden sinkt. So schreitet der Abkühlungsprocess mit grosser Schnelligkeit fort, so lange noch erkaltetes Wasser niedersinkt und dadurch noch nicht erkaltetes Wasser der Einwirkung der Luft preisgegeben wird. Aber dieser Kreislauf, welcher die Abkühlung des Wassers so sehr beschleunigt, hört völlig auf, sobald die ganze Masse des Wassers die Temperatur von 4° C. angenommen hat, also eine Temperatur, die noch 4 Grade über dem Gefrierpunkte des Wassers liegt. Alsdann nämlich dehnt sich bei weiterer Abkühlung das Wasser an der Oberfläche aus, bleibt oben, weil es dadurch leichter geworden ist, und schützt so das darunter befindliche wärmere Wasser vor fernerer Abkühlung. Endlich gefriert die Oberfläche und das Eis bildet eine schützende Decke. Das Eis wird nach und nach dicker, aber in einer Tiefe von wenigen Fussen ist die Temperatur nicht unter 4° C., was man eine hohe Temperatur nennen kann, wenn man sie mit der Temperatur der Luft während des Winters vergleicht. Würde das Wasser bis zu seinem Gefrierpunkte fortwährend dichter, so müsste die ganze Masse des Wassers bis zu diesem Punkte sich abkühlen, ehe Eis entstehen könnte, aber dann müsste auch sehr bald die ganze Wassermasse zu Eis erstarren, was begreiflich die Vernichtung aller im Wasser lebenden Wesen zur Folge hätte.

Das Gewicht von einem Cubikcentimeter (1 CC.) Wasser bei dem Punkte der grössten Dichte im luftleeren Raume (Vacuo) ist die Einheit des französischen Gewichts, ist das Gramme. 1 CC. Wasser unter diesen Umständen also = 1 Grm. — 1 Grm. = 16,42 Gran des Preussischen Medicinalgewichts, = 16 Gran des Braunschweigischen, Hannoverschen, Bayrischen Medicinalgewichts.

Hiernach wiegen:

1 Pariser Cubikzoll Wasser	19,836 Grm.	325,7 Preuss. Gran.	
1 Rheinl. „ „	17,891 „	293,8 „ „	
1 Engl. „ „	16,381 „	269 „ „	
1 Pariser Cubikfuss „	34277 „	561541 „ „	
1 Rheinl. „ „	30916 „	507647 „ „	
1 Engl. „ „	28306 [1]) „	464832 „ „	

Schneidet man von den Zahlen, welche das Gewicht der Cubikfusse in Grammen ausdrücken, drei Decimalstellen ab, so hat man begreiflich das Gewicht in Kilogrammen, und dies giebt verdoppelt das Gewicht in Pfunden (à 500 Grm.). Ein Rheinl. (Preuss.) Cubikfuss Wasser wiegt also bei 4° C. 61,83 Pfunde.

Das Gewicht von 1 CC. Wasser in Grammen, bei anderer Temperatur als der Temperatur + 4° C., ersieht man in der oben Seite 232 mitgetheilten

[1]) Log. 19,836 = 1,2974541; log. 17,891 = 1,2526346; log. 16,381 = 1,2143404; log. 1728 (12^3) = 3,2375437. Diese Logarithmen kommen in Anwendung, wenn das Gewicht von Cubikzollen und Cubikfussen der Gase zu berechnen ist; man hat dann nur noch den Logarithmus des Gewichts von 1 CC. des Gases aufzuschlagen.

Tabelle in der Columne, welche die Ueberschrift hat, Dichte des Wassers bei $+ 4^0 = 1$. 1 CC. Wasser bei 20^0 C. gemessen, wiegt z. B. 0,998 Grm. Allgemein: man hat das für $+ 4^0$ berechnete Gewicht eines Volumens Wasser mit den Zahlen dieser Columne zu multipliciren. Ein Preuss. Cubikfuss Wasser wiegt z. B. bei 20^0 C.: 61,83 . 0,998 = 61,7 Pfund. Welches Volumen in Cubikcentimetern 1 Grm. Wasser bei anderer Temperatur hat, zeigt die Columne mit der Ueberschrift: Volum des Wassers bei $+ 4^0 = 1$. Bei 20^0 C. ist 1 Grm. Wasser 1,0017 CC.

Das Wasser ist zusammendrückbar und elastisch; durch den Druck einer Atmosphäre wird es nach Oersted um 45 Millionenstel, nach Regnault ohngefähr um 47 Millionenstel seines Volumens zusammengedrückt.

Der Siedepunkt des Wassers, die Temperatur, bei welcher das Wasser nicht mehr flüssig bleibt, sondern unter der Erscheinung des Aufwallens, Siedens, sich in Dampf verwandelt, ist, wie der Siedepunkt jeder anderen flüchtigen Flüssigkeit, von dem Drucke abhängig, unter welchem sich das Wasser befindet; er steigt, wenn der Druck zunimmt, fällt, wenn der Druck abnimmt. Der Siedepunkt ist bekanntlich die Temperatur, bei welcher der Dampf einer Flüssigkeit einen Druck ausübt, der dem gleich kommt, unter welchem die Flüssigkeit sich befindet. Auf der Erde sind alle Körper dem Drucke der Atmosphäre ausgesetzt, ist also der Siedepunkt der Flüssigkeiten unter gewöhnlichen Verhältnissen von dem Drucke der Atmosphäre abhängig. Die Temperatur, bei welcher das Wasser siedet, wenn der Barometerstand, welcher bekanntlich dem Drucke der Atmosphäre entspricht, 760^{mm} ist (der Normal-Barometerstand, nahezu der mittlere Barometerstand am Meeresufer, also auf der niedrigsten Stelle der Oberfläche der Erde), wird als zweiter Fundamentalpunkt der Thermometerscala angenommen und mit 100^0 C., 80^0 R., 212^0 F. bezeichnet. Wenn man daher sagt, das Wasser siedet bei 100^0 C., so meint man, wenn der Barometerstand 760^{mm} ist. Bei 100^0 C. übt also der Wasserdampf einen Druck aus, welcher dem Drucke einer 760^{mm} hohen Quecksilbersäule entspricht, 1,0333 Kilo auf jeden Quadratcentimeter, das ist etwa 14 Pfund auf jeden Preuss. Quadratzoll, beträgt [1]); man sagt, der Druck, die Spannkraft, die Tension des Wasserdampfs beträgt bei dieser Temperatur eine Atmosphäre (Normal-Atmosphäre).

Da der Luftdruck nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen ist, wie der wechselnde Barometerstand zeigt, so muss der Siedepunkt des Wassers an einem Orte, je nach dem Barometerstande, bald höher, bald niedriger sein, und da der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so muss das Wasser bei um so niedrigerer Temperatur sieden, je bedeutender die Erhebung ist. Auf dem Montblanc, wo der mittlere Barometerstand $423,7^{mm}$ ist, wenn er am Meere 760^{mm}, siedet das Wasser bei $84,4^0$ C., in Quito ($546,6^{mm}$ B.) bei 91^0 C., auf dem Brocken bei ohngefähr $98,2^0$ C. Mittelst des Thermometers lassen sich deshalb Höhenmessungen ausführen (siehe unten).

Vermindert man den Luftdruck auf künstliche Weise, so erniedrigt sich begreiflich ebenfalls der Siedepunkt entsprechend. Schraubt man z. B. einen mit einer Metallfassung versehenen Glasballon, der etwa zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllt ist, an eine Handluftpumpe, und lässt man diese gehörig

[1]) 1 Preuss. Quadratzoll = 6,385 Quadratcentimeter.

wirken, so siedet das Wasser, wenn man es vorher in dem Ballon nur mässig erwärmt hat. Mittelst einer sehr kräftigen Luftpumpe kann man das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Sieden bringen, wenn man es in einem Schälchen unter die Glocke ihres Tellers, über Schwefelsäure oder Chlorcalcium stellt, welche den entstehenden Wasserdampf begierig aufnehmen und so den Druck beseitigen, welchen der Dampf selbst ausübt.

Wird der Druck künstlich gesteigert, so erhöht sich der Siedepunkt des Wassers. In einem Dampfkessel z. B., dessen Sicherheitsventil mit 14 Pfund auf den Quadratzoll belastet ist, aus welchem daher der Dampf nicht früher entweichen kann, als bis sein Druck gleich ist dem Drucke zweier Atmosphären, siedet das Wasser erst bei ohngefähr 121° C. Unter einem Drucke von 3 Atmosphären liegt der Siedepunkt bei etwa 134° C., unter einem Drucke von 4 Atmosphären bei 144° C., unter einem Drucke von 10 Atmosphären bei 180° C. Auf welche Weise die Vermehrung des Drucks im Kessel zu Stande kommt, und welchen Druck der Kessel auszuhalten hat, ist leicht zu begreifen. Man denke sich das Ventil des Kessels anfangs offen und weit genug, um den Dampf in dem Maasse auszulassen, als er im Kessel entsteht, so siedet das Wasser unter dem Drucke der Atmosphäre, also einer Atmosphäre, das ist bei 100° C. Der Kessel hat dabei keinen Druck auszuhalten, denn der Druck des Dampfes im Inneren des Kessels wird durch den Druck, welchen die Atmosphäre von Aussen auf den Kessel ausübt, ausgeglichen. Wird nun das Ventil geschlossen, also dem Dampfe der Ausgang gehindert, so kommt zu dem Dampfe, welcher sich über dem Wasser des Kessels befindet, immer mehr Dampf, der Dampf wird immer dichter, sein Bestreben, sich auszudehnen (seine Spannung, Tension) immer grösser, und dies äussert sich durch gesteigerten Druck auf die Kesselwand. Ist das geschlossene Ventil mit 3 . 14 Pfund auf den Quadratzoll belastet, also mit einem Gewichte, das dem Drucke von 3 Atmosphären gleichkommt, so kann es von dem Dampfe nicht eher gehoben werden, als bis der Druck, die Spannung desselben, 4 Atmosphären beträgt. Man berücksichtige, dass der Dampf nicht allein den Druck der Belastung des Ventils, sondern auch den Druck der Atmosphäre zu überwinden hat. Den Druck von 4 Atmosphären wird der Dampf ausüben, wenn seine Dichte viermal so gross geworden ist als sie ist, wenn der Dampf den Druck von einer Atmosphäre ausübt; der Dampf gleicht dann einem Gase, das man auf $^1/_4$ seines Volumens zusammengedrückt hat. Der wirkliche, effective Druck des Dampfes auf den Kessel beträgt dann 3 Atmosphären, nicht 4 Atmosphären, da eine Atmosphäre von dem Luftdrucke (der Atmosphäre) ausgeglichen wird. Der Dampf übt im Inneren des Kessels einen Druck von 4 Atmosphären aus, von Aussen drückt eine Atmosphäre auf den Kessel, bleibt also 3 Atmosphären wirksamer Druck. Man nennt diesen Druck den Ueberdruck (Druck über die Atmosphäre), er entspricht direct der Belastung des Ventils. Lässt man Dampf von 3 Atmosphären Ueberdruck in den Cylinder einer Dampfmaschine treten, so wird der Stempel des Cylinders mit einer Kraft bewegt, welche 3 . 14 Pfund auf den Quadratzoll beträgt. Soll sich dieser Druck im Kessel erhalten, so muss fortwährend eben so viel Dampf durch die Heizung des Kessels entstehen, als in den Cylinder der Dampfmaschine abgeführt wird.

Der Wasserdampf ist farblos, durchsichtig, wie die atmosphärische

Luft, was man beim Kochen von Wasser in einem nur theilweis damit gefüllten gläsernen Kolben deutlich wahrnehmen kann. Strömt der Dampf in die kalte Luft aus, so bilden sich Bläschen, welche Luft einschliessen, es entsteht Nebel, den man in der gewöhnlichen Sprache Dampf nennt, indess sehr unrichtig. Durch eine Linse (Vergrösserungsglas) von 1 Zoll Brennweite erkennt man diese Bläschen über der dunklen Oberfläche von heissem Kaffee oder Thee, gemengt hier und da mit einem soliden Tropfen, der von den Bläschen sehr absticht. Auch die Wolken bestehen aus solchen Bläschen.

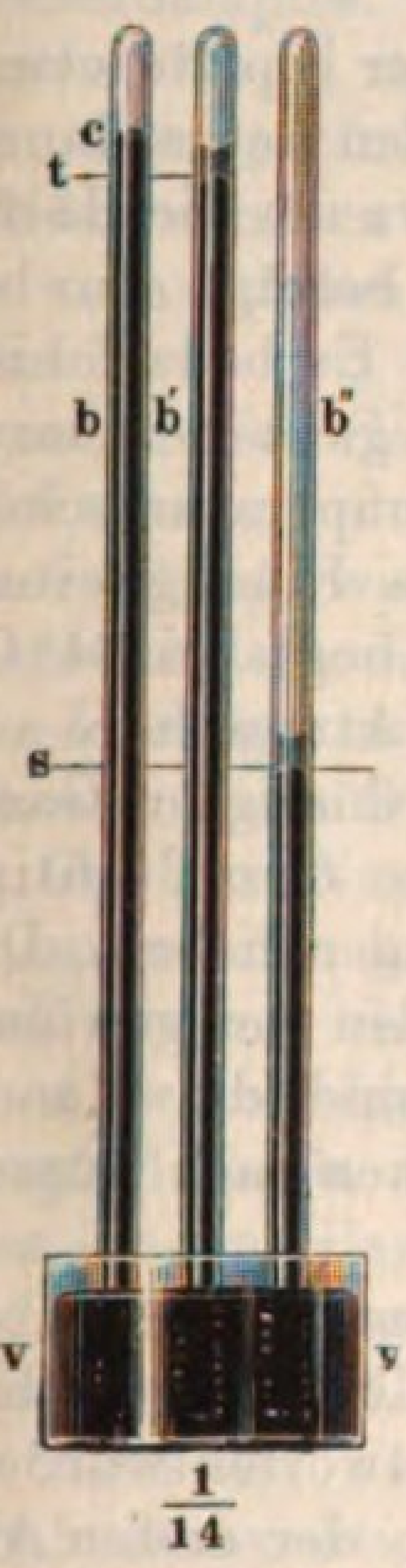
Der Siedepunkt des Wassers ist die Temperatur, bei welcher unter dem obwaltenden Drucke das Wasser nicht im flüssigen Zustande bestehen kann; der gewöhnliche Siedepunkt ist also die Temperatur, wo unter dem Drucke der Atmosphäre das Wasser nicht mehr flüssig bleiben kann. Aber, wie alle flüchtigen Körper verdampft das Wasser auch unterhalb des Siedepunkts, also bei Temperaturen, wo es flüssig ist, ja selbst im starren Zustande, als Eis, verdampft es. Das Verdampfen, oder Verdunsten, wie man in diesem Falle wohl sagt, erfolgt eben so gut in einem Raume, der mit Luft oder mit einem anderen Gase angefüllt ist, wie im luftleeren Raume, nur rascher im letzteren, und die Menge von Dampf, welche sich bildet, ist gleich, mag der Raum lufterfüllt oder luftleer sein. Dem Verdampfen des Wassers wird also nur durch Wasserdampf (Wassergas), nicht durch ein anderes Gas eine Grenze gesetzt. Das Abtrocknen der Erde nach gefallenem Regen, das Trocknen gescheuerter Fussböden, das Trocknen der Wäsche beweisen das Verdampfen des Wassers in der atmosphärischen Luft, weit unter seinem Siedepunkte, und Schnee, Regen und Thau entstehen durch Verdichtung von in der Atmosphäre vorhandenem Wasserdampfe.

Die Menge von Wasserdampf, welche sich in einem gewissen Raume (luftleeren oder lufterfüllten) bildet, ist um so grösser, je höher die Temperatur, und sie ist für jede Temperatur eine bestimmte, unveränderliche Menge. Ist so viel Wasserdampf entstanden oder vorhanden, als nach der Temperatur vorhanden sein kann, so heisst der Raum, oder das Gas, mit Wasserdampf gesättigt, und es kann dann keine weitere Verdunstung von Wasser in diesem Raume, in der Luft, in dem Gase stattfinden. Dass ein doppelt, dreifach . . . so grosser Raum, ein doppelt, dreifach . . . so grosses Volumen Gas, doppelt, dreifach . . . so viel Wasserdampf enthält, dass z. B. in zwei Cubikfuss Luft zweimal so viel Wasserdampf eingeht, als in einen Cubikfuss Luft bei der betreffenden Temperatur eingehen kann, ist wohl überflüssig zu sagen.

Jede Abkühlung eines mit Wasserdampf gesättigten Raumes oder eines mit Wasserdampf gesättigten Gases hat Verdichtung eines Theils des Dampfes zu tropfbarflüssigem Wasser zur Folge. Hier zeigt sich der Unterschied, den man zwischen Dampf und Gas macht; die Gase verdichten sich bei der Abkühlung nicht zu Flüssigkeit, oder sie verdichten sich zu solcher doch erst bei sehr bedeutender Abkühlung. Eine strenge Grenze ist nicht zu ziehen. Zur Zeit, wo Regen fällt, ist die Luft fast mit Wasser gesättigt; bei den trockenen Ostwinden ist sie oft weit von der Sättigung entfernt, kann beträchtliche Abkühlung derselben stattfinden, ohne dass Regen eintritt. Zu jener Zeit trocknen nasse Körper so gut wie gar nicht, bei nur wenig feuchter Luft trocknen nasse Körper sehr schnell, weil noch verhältnissmässig viel Wasserdampf in die Luft eingehen kann.

Der Wasserdampf, welcher sich unterhalb des gewöhnlichen Siedepunktes des Wassers bildet, übt durch sein Bestreben, sich auszudehnen, durch seine Expansivkraft, einen Druck auf die Umgebung aus, wie der Dampf bei dem Siedepunkt oder oberhalb des Siedepunktes. Der Druck, die Tension, die Spannkraft dieses Dampfes kann begreiflich nur einen Bruchtheil einer Atmosphäre betragen, da, wie wir wissen, der Druck des Dampfes bei dem gewöhnlichen Siedepunkte des Wassers dem Drucke der Atmosphäre gleichkommt. Lässt man in ein Barometer oder zu einem über Quecksilber befindlichen trockenen Gase ein wenig Wasser treten, so wird das Quecksilber um einen gewissen Betrag herabgedrückt, der die Tension, die Spannkraft des Wasserdampfs, den Druck des Wasserdampfs bei der stattfindenden Temperatur, angiebt. Fig. 68 zeigt drei Barometer, das heisst drei etwa 800mm (ohngefähr 30 Zoll) lange, mit Quecksilber gefüllte Röhren, die, mit der Oeffnung nach unten, in ein Gefäss mit Quecksilber gestellt sind. Die Röhre *b* lässt den Stand des Quecksilbers nach dem Aufstellen der Röhre erkennen; die Höhe der Quecksilbersäule entspricht dem zeitigen Barometerstande. In die Röhre *b′* sind mittelst einer Pipette ein paar Tropfen Wasser über das Quecksilber gebracht; in dieser Röhre steht das Quecksilber niedriger als in der ersteren Röhre; die geringe Menge flüssigen Wassers kann die Quecksilbersäule nicht um den Betrag *ct* herabgedrückt haben, der Wasserdampf, welcher in dem Raume über dem Quecksilber entstanden ist, hat dies gethan. Bei der zeitigen Temperatur übt also der Wasserdampf einen Druck aus, welcher dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Höhe *tc* entspricht; der Druck des Dampfes und der Druck der noch in der Röhre vorhandenen Quecksilbersäule, beide zusammen sind gleich dem Drucke der Atmosphäre. Angenommen, die Temperatur sei 20° C., so wird die Quecksilbersäule durch den Wasserdampf um 17mm herabgedrückt sein, so wird die Höhe von *tc* 17mm betragen. Bei 20° C. ist also die Tension des Wasserdampfs gleich 17mm Queckilberhöhe. Ist der zeitige Barometerstand 757mm, hat also die Quecksilbersäule in *b* eine Höhe von 757mm, so hat sie in *b′* nur eine Höhe von 740mm (757 — 17); der Druck der fehlenden 17mm Quecksilber wird durch den Druck, die Tension, des Dampfes ersetzt. Erwärmt man das Wasser über dem Quecksilber, was sehr leicht geschehen kann, indem man die Röhre etwas neigt und die Flamme einer Spirituslampe an derselben, oben, hin und herführt, so wird die Quecksilbersäule mehr herabgedrückt, weil mit der Temperatur die Tension, der Druck des Wasserdampfes wächst. Beim Erwärmen auf 40° C. hat die Quecksilbersäule nur eine Höhe von 702mm, entspricht die Tension, der Druck des Wasserdampfes also dem Drucke einer Quecksilbersäule von 757 — 702 = 55mm Höhe. Bei dieser Temperatur halten also der Wasserdampf und eine 702mm hohe Quecksilbersäule, beide zusammen, dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht. Indem man nun in der That das Wasser über dem Quecksilber der Barometerröhre auf verschiedene Temperaturen erhitzt hat (was z. B. auf die Weise geschehen kann, dass man den ganzen Apparat in ein tiefes Gefäss mit Wasser stellt und

Fig. 68.



dies gleichmässig erwärmt), hat man die Tension des Wasserdampfes bei den verschiedenen Temperaturen unterhalb des Siedepunkts gefunden. Wie hoch würde das Quecksilber in der Röhre stehen, wenn das Wasser auf 100°C. erhitzt wäre? Es würde dann begreiflich gar kein Quecksilber in der Röhre vorhanden sein, da der Druck des Wasserdampfes allein schon bei dieser Temperatur dem Drucke der Atmosphäre gleichkommt; die fragliche Temperatur ist der Siedepunkt des Wassers [1]). Was eben über die Tension des Wasserdampfes gesagt ist, gilt selbstverständlich nur für gesättigten Dampf, wie er entsteht, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist. Fehlt es an Wasser zur Bildung der für den Raum erforderlichen Menge Dampf, so verhält sich der Dampf beim Erwärmen wie ein Gas, so wird er nur ausgedehnt, wie ein Gas beim Erwärmen ausgedehnt wird.

In das Barometerrohr b'' der obigen Figur ist mittelst der Pipette etwas Aether über das Quecksilber gebracht. Durch den entstehenden Aetherdampf wird das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur etwa um die Hälfte seiner Höhe herabgedrückt, die Tension des Aetherdampfes beträgt also bei gewöhnlicher Temperatur schon ohngefähr $^1/_2$ Atmosphäre. Es bedarf hier nur mässiger Erwärmung der Röhre, um das Quecksilber ganz herauszutreiben. Flüssigkeiten, deren Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur schon eine bedeutende Tension haben, nennt man sehr flüchtige Flüssigkeiten. Aether ist also weit flüchtiger als Wasser; sein Siedepunkt liegt bei 34°C., schon bei 34° C. übt also der Aetherdampf den Druck einer Atmosphäre aus (760^{mm} B.). Die stärkste Tension haben die Dämpfe verflüssigter Gase. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die Gefässe, in denen man flüchtige Flüssigkeiten aufbewahrt, den Druck des Dampfes zu ertragen haben. Die Wände einer Glasflasche, worin sich Aether befindet, erleiden bei gewöhnlicher Temperatur den Druck einer halben Atmosphäre, sind die Wände gerade (vierseitige Flasche) und dünn, so können sie von Innen nach Aussen zu zerdrückt werden.

Von den ausgezeichnetsten Physikern sind nach Versuchen Tabellen über die Tension, den Druck des Wasserdampfs, sowohl unterhalb des gewöhnlichen Siedepunktes des Wassers, als oberhalb desselben entworfen worden. Sie finden sich in den Lehrbüchern der Physik, und auch in der ersten Abtheilung dieses Werkes ist eine solche Tabelle gegeben. Die folgende ist ein Auszug aus dieser.

Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.
— 10° C.	2,1^{mm}	60° C.	148,8^{mm}	110° C.	2030,2^{mm}
0	4,6	70	233,1	140	2717,6
+ 10	9,1	80	354,6	150	3581,2
20	17,4	90	525,4	160	4651,6
30	31,5	100	760,0	170	5961,6
40	54,9	110	1075,3	180	7546,4
50	91,9	120	1491,2		

[1]) Man stosse sich nicht daran, dass der Siedepunkt des Wassers bei 757^{mm} B. zu 100° C. angenommen ist, ohngeachtet er strenggenommen bei 760^{mm} B. bei 100° C. liegt; der geringe Unterschied im Barometerstande ändert den Siedepunkt nur ganz unerheblich.

Die Kenntniss des Betrages der Tension oberhalb des Siedepunktes ist besonders für die Verwendung des Dampfes in den Dampfmaschinen von grosser Wichtigkeit, die Tension unterhalb des Siedepunktes muss der Chemiker beim Messen der Gase kennen. In der Einleitung, Seite 103, ist hiervon die Rede gewesen. Befindet sich ein Gas über Wasser oder hat man ein Gas, das sich aus einer wässerigen Flüssigkeit, überhaupt bei Gegenwart von Wasser entwickelte, oder das eine Waschflasche passirte, über Quecksilber treten lassen, ohne es zuvor durch Trockenapparate zu leiten, also ohne es zu trocknen, so ist das gemessene Volumen eines solchen Gases nicht das wirkliche Volumen des Gases, sondern es besteht das gemessene Volumen aus dem wirklichen Volumen und dem Volumen des vorhandenen Wasserdampfes. Um das wirkliche Volumen des Gases zu erfahren, giebt es zwei Wege, man muss entweder den Wasserdampf aus dem Gase entfernen, was natürlich nur ausführbar ist, wenn sich das Gas nicht über Wasser, sondern über Quecksilber befindet, oder man muss das Volumen des vorhandenen Wasserdampfes von dem Volumen des feuchten Gases abziehen.

Um das Gas zu trocknen, bringt man trocknende Substanzen (wie Chlorcalcium oder Kalihydrat) an einem Platindrahte befestigt in das Gas, wenn nöthig, wiederholt, und entfernt sie wieder, nachdem sie die Feuchtigkeit vollständig beseitigt haben [1]).

Für den zweiten Weg, der ungleich bequemer ist und nicht minder gut zum Ziele führt, der deshalb in der Regel eingeschlagen wird, muss das Gas mit Wasserdampf gesättigt sein. Befindet sich das Gas über Wasser, so ist dies immer der Fall, befindet es sich aber über Quecksilber, so kann man nur dann Sicherheit für vollständige Sättigung mit Wasserdampf haben, wenn eine Spur, ein Hauch flüssigen Wassers vorhanden ist. Man bringt deshalb, ehe die Maassröhre mit Quecksilber gefüllt wird, mittelst eines langen Glasstabes einen Tropfen Wasser in den Kopf der Röhre, damit das Gas, was in die Röhre kommen soll, hinreichend Feuchtigkeit vorfinde, sich damit zu sättigen. Wie man dann aus dem Volumen des feuchten Gases das Volumen des trockenen Gases berechnet, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, dass die Vergrösserung, welche das Volumen des trockenen Gases durch das Volumen des vorhandenen Wasserdampfs erleidet, der Tension des Wasserdampfs bei der stattfindenden Temperatur entspricht. Man hat also nur bei der Berechnung des Volumens des Gases auf den Normal-Barometerstand von dem zeitigen Barometerstande den Betrag der Tension des Wasserdampfes bei der stattfindenden Temperatur (des Gases)

[1]) Man steckt einen unten hakenförmig gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform, von welcher der Einguss abgefeilt ist, und giesst das geschmolzene Chlorcalcium oder Kalihydrat ein. Man erhält so eine an dem Drahte sitzende Kugel der Substanz. Ehe man die Kugel in der Maassröhre in die Höhe schiebt, muss man von ihr und dem Drahte unter dem Quecksilber die adhärirende Luft mit den Fingern abwischen, und während sich die Kugel in dem Gase befindet, muss das Ende des Drahtes unter dem Quecksilber sein, darf das Ende nicht über das Quecksilber hervorragen. Auf diese Weise vermeidet man, dass Luft zu dem Gase gelange. Beim Herausziehen der Kugel aus der Maassröhre muss man dafür sorgen, dass adhärirendes Gas nicht mit herausgezogen werde, sie muss stossweise herausgezogen werden. Es adhärirt der Kugel keine Luft, kein Gas, wenn sie beim Einbringen und Herausbringen an der Wand der Maassröhre in dem Quecksilber als ein Pünktchen sichtbar ist (vergleiche Bunsen's Gasometrische Methoden).

abzuziehen. Hierzu mag die in der Einleitung, Seite 104, gegebene kleine Tabelle wiederholt werden.

Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.
8° C.	8,0mm	14° C.	11,9mm	20° C.	17,4mm
9	8,5	15	12,7	21	18,5
10	9,1	16	13,5	22	19,6
11	9,8	17	14,4	23	20,6
12	10,4	18	15,3	24	22,1
13	11,1	19	16,3	25	23,5

Angenommen, man habe das Volumen eines mit Feuchtigkeit gesättigten Gases bei 16° C. und bei 755mm B. zu 20 CC. gefunden, so erfährt man das Volumen des trockenen Gases, wenn man bei der Reduction des Volumens auf den Normal-Barometerstand anstatt der Zahl 755 (B) die Zahl 755 — 13,5 (B — f), also 741,5 in Rechnung bringt. Man hat also $\frac{20 \cdot 741{,}5}{760} = 19{,}5$. Um ein, der Verminderung des Drucks um den Betrag von f (13,5mm) entsprechendes Volumen ist das Volumen des Gases durch den vorhandenen Wasserdampf vergrössert worden. Nimmt man in der obigen Formel anstatt der Zahl 760 (Normal-Barometerstand) die Zahl 755 (den zeitigen Barometerstand), so erfährt man das Volumen des trockenen Gases bei diesem Barometerstande. Man hat $\frac{20 \cdot 741{,}5}{755} = 19{,}6$; die 20 CC. feuchtes Gas bestehen also bei 16° C. aus 19,6 CC. trockenem Gase und 0,4 CC. Wasserdampf.

Die Tabelle über die Tension des Wasserdampfes (Seite 238) ist natürlich auch die Tabelle über den Siedepunkt bei verschiedenem Drucke. Nach der Tabelle ist die Tension des Wasserdampfes bei 90° C. 525,4mm; siedet daher das Wasser an einem Orte bei 90° C., so ist der Barometerstand daselbst 525,4mm. Da sich aus dem Barometerstande die Erhebung eines Ortes über den Meeresspiegel (die Höhe) berechnen lässt, so kann begreiflich auch der Siedepunkt des Wassers zu Höhenmessungen dienen. Regnault hat für diesen Zweck eine ausführliche Tabelle über den Siedepunkt des Wasserdampfes unter verschiedenem Drucke berechnet [1]). Auf dem Montblanc siedet das Wasser bei 84,4° C., der Barometerstand ist danach 423mm; hiernach lässt sich die Höhe berechnen.

Wie bei dem Verflüssigen jedes starren Körpers und bei dem Verdampfen jedes flüchtigen Körpers wird auch bei dem Schmelzen des Eises und dem Verdampfen des Wassers Wärme latent [2]). Eis von 0° C. schmilzt

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 390; Bd. LXXXV, S. 579, auch Ergänzungsband II, S. 177). Magnus, Bd. LXI, S. 222. Siehe ferner Holtzmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 151; Regnault und Magnus, ebendaselbst, Bd. LII, S. 145; Regnault, Bd. LVI, S. 163.

[2]) Unter latenter Wärme, im Gegensatz zu freier Wärme, versteht man bekanntlich Wärme, welche so gebunden ist, dass sie nicht mehr auf das Gefühl, also auch nicht auf das Thermometer wirkt, welche also die Eigenschaft, zu erwärmen, verloren hat.

nicht plötzlich, wenn man demselben Wärme zuführt, sondern bedarf zum Schmelzen einer beträchtlichen Menge von Wärme, die aber latent, gebunden wird, denn das Wasser, was von dem schmelzenden Eise abfliesst, hat genau die Temperatur des Eises selbst, also 0° C. Um einen Gewichtstheil Eis zu schmelzen, sind 79 Wärmeeinheiten erforderlich (Seite 159). Bringt man nämlich 1 Pfund Eis von 0° C. und 1 Pfund Wasser von 79° C. zusammen, so entstehen 2 Pfund Wasser von 0° C. Die 79 Wärmeeinheiten des Wassers werden also verwandt, um 1 Pfund Eis von 0° C. in 1 Pfund Wasser von 0° C. zu verwandeln, sie werden latent. Wird Eis geschmolzen, ohne dass man die Wärme durch Heizmaterial oder auf andere Weise zuführt, so wird die dazu nöthige Wärme der Umgebung entzogen, und da diese Wärme latent wird, so findet Temperaturerniedrigung statt. Mischt man z. B. Schnee, welcher aus kleinen Eiskrystallen besteht, mit Kochsalz, mit wasserhaltigem Chlorcalcium oder mit verdünnter Schwefelsäure, so schmilzt der Schnee und es entsteht bedeutende Kälte (Kältemischungen, Seite 73).

Um 1 Pfund Wasser von 100° C., also siedend heisses Wasser, in Dampf von 100° C., also von derselben Temperatur, zu verwandeln, sind 540 Wärmeeinheiten erforderlich. 1 Pfund Wasser von 100 C. enthält 100 Wärmeeinheiten frei, 1 Pfund Wasserdampf von 100° C. (der Dampf von 1 Pfund Wasser) enthält auch 100 Wärmeeinheiten frei, ausserdem aber 540 Wärmeeinheiten latent, zusammen also 640 Wärmeeinheiten. Leitet man den Dampf von 1 Pfund siedendem Wasser in 5,4 Pfund Wasser von 0° C., so entstehen 6,4 Pfund Wasser von 100° C. (siedend heisses Wasser). Indem sich also 1 Pfund Wasserdampf von 100° C. zu 1 Pfund Wasser von 100 C. verdichtet, werden 540 Wärmeeinheiten frei, sie treten an 5,4 Pfund Wasser von 0° C. und erhitzen diese auf 100° C. Verdampft Wasser, ohne dass man die erforderliche Wärme durch Heizmaterial zuführt, so wird diese Wärme der Umgebung, oder dem Wasser selbst entzogen, es findet Abkühlung der Umgebung oder des Wassers statt. Nach gefallenem Regen kühlt sich die Luft durch Verdunstung des Wassers ab; wo Wäsche getrocknet wird und an Gradirwerken fühlt man die Erniedrigung der Temperatur der Luft in Folge der Verdunstung des Wassers; feuchte Wäsche kältet; kommt man aus dem Bade, so hat man selbst bei Sonnenschein das Gefühl von Kälte, weil das Wasser, was dem Körper adhärirt, verdunstet und dem Körper Wärme entzieht. Deutlicher als bei Wasser zeigt sich die Abkühlung, Erkältung, beim Verdunsten von Flüssigkeiten, welche rascher verdampfen als Wasser, welche, wie man sagt, flüchtiger sind. Umwickelt man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle und tröpfelt man Aether auf diese, so sinkt das Quecksilber unter den Gefrierpunkt des Wassers, wenn man das Thermometer in der Luft rasch hin und her bewegt, oder wenn man mit einem Blasebalge Luft auf die Baumwolle bläst, was die Verdunstung des Aethers befördert.

Obgleich das Wasser als ein völlig neutraler Körper erscheint, so bildet es doch Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung. So verbindet es sich häufig mit Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren, und diese Verbindungen nennt man Hydrate, das Wasser in denselben Hydratwasser; KaO,HO ist Kalihydrat, HO,NO_5 ist Salpetersäurehydrat. Man erkennt, dass in den Hydraten der Basen das Wasser dieselbe Stelle ein-

nimmt, welche in den Salzen der Basen die Säure einnimmt; im Kalihydrat KaO, HO findet sich das Wasser an der Stelle, wo sich im salpetersauren Kali: KaO, NO_5, die Säure befindet; die Hydrate der Basen erscheinen daher als Salze, in denen das Wasser als Säure fungirt. In gleicher Weise erscheinen die Hydrate der Säuren als Salze der Säuren, in denen das Wasser die Base repräsentirt. Salpetersäurehydrat: HO, NO_5; salpetersaures Kali: KaO, NO_5. Das Hydratwasser ist oft, nicht immer, so innig gebunden, dass es selbst durch Glühhitze nicht entfernt wird; aus Kalihydrat und Salpetersäurehydrat lässt sich z. B. das Wasser nicht durch Erhitzen austreiben. Es ist schon Seite 146 gesagt worden, dass man, nach einer anderen Ansicht, diese Verbindungen nicht als Hydrate der Basen und Säuren, sondern als die eigentlichen Basen und Säuren betrachtet; das Salpetersäurehydrat z. B. als NHO_6, richtiger $H(NO_4)O_2$; das Kalihydrat als $KaHO_2$. Säuren sind danach Verbindungen, welche Wasserstoff enthalten, der so durch Metalle vertretbar ist, dass Salze entstehen; Basen sind Verbindungen, welche Wasserstoff enthalten, der durch ein Säureradical vertreten werden kann, so dass Salze entstehen. Aus Salpetersäure: NHO_6, entsteht $NKaO_6$, das ist salpetersaures Kalium; aus Kalihydrat: $KaHO_2$, entsteht $Ka(NO_4)O_2$, das ist $NKaO_6$. Die sogenannten wasserfreien Säuren und Basen sind dann nicht Säuren und Basen, sondern werden Anhydride genannt.

Krystallisirte Verbindungen enthalten oft sehr bedeutende Mengen von Wasser; man nennt dies Wasser Krystallwasser oder Krystallisationswasser und giebt ihm das Zeichen aq. (aqua). Besonders häufig findet sich Krystallwasser in Salzen, aber auch Säuren und Basen können sich, ausser mit Hydratwasser, bisweilen noch mit Krystallwasser verbinden. Das krystallisirte kohlensaure Natron ist $NaO, CO_2 + 10\,aq.$ und enthält nach dieser Formel 63 Procent Wasser; das krystallisirte Aetznatron ist: $NaO, HO + 7\,aq.$ Oft kann ein und dasselbe Salz mit verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren, und dann zeigt sich, dass es um so mehr Krystallwasser enthält, bei je niedrigerer Temperatur es aus seiner Lösung krystallisirt (Seite 58). Man glaube indess nicht, dass jedes krystallisirte Salz oder jede krystallisirte Verbindung Wasser enthalte; viele Salze z. B. krystallisiren in ausgezeichneten Krystallen wasserfrei; so ist der Salpeter: KaO, NO_5. Das Kochsalz krystallisirt bei höherer oder gewöhnlicher Temperatur wasserfrei: $NaCl$, bei sehr niederer Temperatur mit 4 Aeq. Wasser: $NaCl + 4\,aq.$

Da das Krystallwasser in den Verbindungen im starren Zustande enthalten ist, so haben es Einige wohl Krystallisationseis genannt. Dies ist nicht nöthig; das Wasser verliert eben seine Eigenschaften, wie andere Körper sie verlieren, wenn sie in chemische Verbindung treten. Der gasförmige Sauerstoff ist in den Metalloxyden im starren Zustande vorhanden. Wird in Salzen, welche eine bedeutende Menge Krystallwasser enthalten, das starre Wasser durch chemische Mittel rasch verflüssigt, so entsteht, wie beim Schmelzen von Eis durch chemische Mittel, Kälte, und oft bedeutende (Kälteerzeugung durch Salze, Seite 73). Rührt man z. B. Glaubersalz ($NaO, SO_3 + 10\,aq.$) fein gepulvert oder in kleinen Krystallen mit concentrirter Salzsäure an, so kann die Temperatur leicht bis — 15° C. sinken; es entsteht nämlich durch Wechselzersetzung wasserfreies Chlornatrium (Kochsalz) und alles Krystallwasser des Glaubersalzes wird daher plötzlich verflüssigt, ge-

schmolzen; bei dem Verflüssigen, Schmelzen starrer Körper wird aber Wärme latent (siehe oben). Das Gemisch von Glaubersalz und Salzsäure ist die bei Mangel an Schnee und Eis von den Chemikern am häufigsten benutzte Kältemischung.

Im Gegensatz zu dem Hydratwasser wird das Krystallwasser immer bei mehr oder weniger hoher Temperatur ausgetrieben, aber es unterleidet keinem Zweifel, dass das Krystallwasser mancher Verbindungen nicht sämmtlich denselben chemischen Werth hat, indem ein Theil desselben inniger gebunden ist, nämlich fester zurückgehalten wird, als der andere Theil. Man nennt solches inniger gebundene Krystallwasser Constitutionswasser, salinisches Wasser, Halhydratwasser. Die letzten beiden Namen beziehen sich darauf, dass dies Wasser durch Salze vertretbar ist (Graham [1]). Bisweilen ist in Salzen das Krystallwasser so locker gebunden, dass es beim Liegen der Salze an der Luft entweicht; die Krystalle zerfallen an der Luft, verwittern, wie man sagt.

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel. Die Gewichtsmenge, welche das Wasser von den verschiedenen löslichen Körpern, unter gleichen Umständen, löst, ist sehr verschieden; zwischen ausserordentlich reichlich löslichen Körpern und sehr wenig löslichen Körpern giebt es unzählige Uebergänge [2]). Das Auflösungsvermögen des Wassers ist keineswegs auf starre Körper beschränkt; auch Flüssigkeiten und Gase werden von Wasser gelöst. Löst sich eine Flüssigkeit in jeder Menge in Wasser, so sagt man, sie ist mit Wasser mischbar, löst sich eine Flüssigkeit nicht in Wasser, so sagt man, sie lässt sich mit Wasser nicht mischen. Alkohol und Wasser lassen sich mischen, Oel und Wasser lassen sich nicht mischen. Von Gasen pflegt man gewöhnlich nicht zu sagen, sie werden von Wasser gelöst, sondern sie werden von Wasser absorbirt (Seite 112).

Das Auflösungsvermögen des Wassers für starre Körper steigert sich mit der Temperatur, aber für eine bestimmte Temperatur ist die Menge des Körpers, welche gelöst wird, eine bestimmte, unveränderliche. Enthält eine Lösung so viel von dem Körper, als sie bei der obwaltenden Temperatur gelöst enthalten kann, so nennt man die Lösung eine gesättigte. Da eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten nicht die ganze Menge des gelösten Körpers gelöst halten kann, so scheidet sich ein Theil davon aus, gewöhnlich in Krystallen (Krystallisation durch Abkühlen, durch Erkalten der Lösung).

Den Betrag der Löslichkeit der starren Körper drückt man aus, entweder, indem man angiebt, wie viel Gewichtstheile Wasser ein Gewichtstheil des Körpers bedarf, um gelöst zu werden (zur Lösung bedarf, wie man wohl sagt [3]), oder indem man angiebt, wie viel Gewichtstheile des

[1]) Auch Hess, Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 321.

[2]) Es ist Sprachgebrauch, die sehr löslichen Körper leicht lösliche zu nennen; allerdings lösen sich die sehr löslichen Körper schneller, als die wenig löslichen, aber tadellos ist der Ausdruck „leicht löslich" nicht.

[3]) Man unterscheidet im Deutschen nicht so bestimmt zwischen gelöst werden und gelöst sein, wie im Lateinischen. *Solutio* ist bekanntlich nicht eine Lösung, sondern der Act des Gelöstwerdens; *solutum* ist die Lösung. Was wir eine Lösung von kohlensaurem Kali nennen, ist nicht *Solutio Kali carbonici*, sondern ist *Kali carbonicum solutum*.

Körpers in 100 Gewichtstheilen Wasser löslich sind. Die Ausdrücke, 1 Theil Salpeter bedarf bei 18° C. 3,4 Theile Wasser, um gelöst zu werden, oder 100 Theile Wasser lösen bei 18° C. 29 Theile Salpeter auf, sind hiernach verständlich. Die Lösungen der starren Körper in Wasser haben stets ein grösseres specifisches Gewicht als Wasser; das specifische Gewicht ist für gleichen Gehalt der Lösungen bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, aber Lösungen ein und desselben Körpers haben für denselben Gehalt stets dasselbe specifische Gewicht. Eine Lösung, welche 10 Procent Salpeter enthält (man drückt den Gehalt einer Lösung in Procenten aus), hat ein anderes specifisches Gewicht, als eine Lösung, welche 10 Procent Zucker enthält, aber eine 10procentige Zuckerlösung hat stets dasselbe specifische Gewicht. Für die Lösungen aller Körper, welche in der praktischen Chemie oder in den Gewerben Anwendung erleiden, sind Tabellen entworfen, welche den Gehalt bei den verschiedenen specifischen Gewichten angeben; ermittelt man daher das specifische Gewicht einer Lösung, so zeigt die betreffende Tabelle den Gehalt an gelöstem Körper. Hat man z. B. das specifische Gewicht einer Zuckerlösung zu 1,040 gefunden, so ersieht man aus der für Zucker entworfenen Tabelle, dass die Lösung 10 Procent Zucker enthält.

Die Regel, dass Temperaturerhöhung das Lösungsvermögen des Wassers für starre Körper steigere, hat anscheinend Ausnahmen; es zeigt sich bei manchen Körpern in höherer Temperatur eine verminderte Löslichkeit. In Wirklichkeit ist dann aber bei höherer Temperatur nicht derselbe Körper in Lösung, welcher bei niederer Temperatur in Lösung ist, sondern es hat die Erhöhung der Temperatur die Bildung eines anderen Körpers von geringerer Löslichheit zur Folge gehabt. Bei wasserhaltigen Salzen kommt dies namentlich vor. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul: $CeO, SO_3 + 3 aq.$, lässt beim Erhitzen Krystalle fallen; es scheint daher, als ob das Salz bei höherer Temperatur weniger löslich sei, als bei niederer Temperatur. Aber die Krystalle, welche sich beim Erhitzen der Lösung ausscheiden, sind nicht $CeO, SO_3 + 3 aq.$, sondern enthalten nur halb so viel Wasser, sind das Salz $2(CeO, SO_3) + 3 aq.$, also ein ganz anderes Salz. Mitten im Wasser ist also aus dem ersten Salze die Hälfte des Wassers aus der chemischen Verbindung getreten, es ist wasserärmeres Salz entstanden, dessen Löslichkeit weit geringer ist, als die des wasserreicheren Salzes. Eine bei 33° C. gesättigte Lösung von Glaubersalz ($NaO, SO_3 + 10 aq.$) trübt sich bei stärkerem Erwärmen, indem sich wasserfreies Salz ausscheidet, das weniger löslich ist. Wie das Salz $NaO, SO_3 + 10 aq.$ das Wasser entlässt, wenn man es trocken über 33° C. erwärmt, so entlässt es auch das Wasser in der Lösung.

Da das Lösen eines starren Körpers, z. B. eines Salzes, in Wasser, ein Verflüssigen, Schmelzen ist, so muss Kälte entstehen, wenn man die Lösung ohne Anwendung von Wärme bewerkstelligt und wenn dabei nicht Wärme durch chemischen Process frei wird. Salpeter, Salmiak, Rhodanammonium, krystallisirtes salpetersaures Ammon erniedrigen die Temperatur, wenn sie sich lösen, sehr bedeutend, ja selbst beim Verdünnen concentrirter Lösungen mancher Salze, z. B. der Ammoniumsalze, zeigt sich ein Sinken der Temperatur. Beim Lösen von wasserfreiem Chlorcalcium in Wasser zeigt sich bedeutende Erhöhung der Temperatur, weil das Salz sich mit einer gewissen Menge Wasser chemisch verbindet und die dabei freiwerdende Wärme

grösser ist, als die Wärme, welche beim Verflüssigen des Salzes latent wird. Jedes Salz, das sich nicht mit Wasser chemisch verbindet, weil es sich überhaupt nicht mit Wasser verbinden kann (Salpeter, Salmiak, Rhodanammonium, salpetersaures Ammon) löst sich unter Kälteerzeugung (Wärmebindung) in Wasser; jedes Salz, das sich mit Wasser verbindet, löst sich unter Erwärmung, wenn die freiwerdende Verbindungswärme grösser ist, als die Schmelzwärme, als die zum Verflüssigen erforderliche Wärme.

Bei flüssigen Körpern (Flüssigkeiten), welche sich nicht in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen lassen, giebt man den Betrag der Löslichkeit in gleicher Weise wie bei starren Körpern an, nämlich in Gewichtstheilen, oft aber auch nach Volumen, indem man sagt, 1 Volumen des flüssigen Körpers bedarf so und so viele Volumina Wasser, um gelöst zu werden, Die Lösungen der Flüssigkeiten in Wasser, oder die Gemische von Flüssigkeiten und Wasser, haben bald ein grösseres, bald ein kleineres specifisches Gewicht, als Wasser, aber für einen bestimmten Gehalt an ein und derselben Flüssigkeit ein und dasselbe specifische Gewicht. Auch hier sind Tabellen berechnet, welche den Gehalt bei den verschiedenen specifischen Gewichten angeben, so dass man aus dem specifischen Gewichte den Gehalt ersehen kann. Ein Gemisch von Schwefelsäurehydrat und Wasser (die verdünnte Schwefelsäure), dessen specif. Gewicht 1,2 ist, enthält 28 Procent Schwefelsäurehydrat, entsprechend 22,8 Procent wasserfreier Schwefelsäure. Spiritus (Weingeist) von 0,834 specif. Gewicht enthält 85,75 Gewichtsprocente oder 90 Volumenprocente Alkohol, das heisst enthält in 100 Gewichtstheilen (z. B. Pfunden) 85,75 Gewichtstheile (Pfunde) Alkohol und also 14,25 Gewichtstheile Wasser, in 100 Volumen (Maasstheilen, z. B. Quarten) 90 Vol. (Quart) Alkohol und also 10 Vol. Wasser.

Wie der Betrag der Löslichkeit der starren Körper in Wasser ausserordentlich verschieden ist, so ist auch die Löslichkeit der Gase in Wasser ausserordentlich verschieden; von manchen Gasen absorbirt das Wasser nur äusserst geringe Mengen, von anderen sehr bedeutende Mengen. Im Allgemeinen, das heisst nicht ohne Ausnahme, werden die leichter condensirbaren (verdichtbaren) Gase in grösserer Menge von Wasser aufgenommen, als die schwieriger condensirbaren. Man pflegt den Betrag der Löslichkeit in Volumen anzugeben; 1 Vol. Wasser nimmt auf, absorbirt, bei gewöhnlicher Temperatur an 500 Volumina Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas (Salzsäuregas), etwa 40 Vol. Schwefligsäuregas, 1 Vol. Kohlensäuregas, 0,029 Vol. Sauerstoffgas, 0,02 Vol. Wasserstoffgas, 0,014 Vol. Stickstoffgas. Wegen des geringen specif. Gewichtes der Gase ist begreiflich bei denjenigen Gasen, von denen das Wasser nur ein kleines Volumen absorbirt, die aufgenommene, aufgelöste, absorbirte Gewichtsmenge sehr unbedeutend. Eine Lösung von Sauerstoff in Wasser enthält auf 24000 Gewichtstheile Wasser nur 1 Gewichtstheil Sauerstoff. Bei den in Wasser sehr löslichen Gasen ist die Gewichtsmenge bedeutend und hier pflegt man auch die absorbirte, aufgenommene Menge in Gewichtsprocenten der Lösung anzugeben. Von Ammoniakgas nimmt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur etwa ein Drittheil seines Gewichtes auf.

Ohne Ausnahme wird das Lösungsvermögen des Wassers für Gase, das Absorptionsvermögen, durch Erhöhung der Temperatur geschwächt, stets absorbirt kaltes Wasser mehr Gas als warmes Wasser. Wie bei der Angabe der Löslichkeit der starren Körper müssen daher die Angaben über die

Löslichkeit eines Gases in Wasser von der Angabe der Temperatur begleitet sein. Das geringere Absorptionsvermögen des Wassers bei höherer Temperatur hat zur Folge, dass beim Erhitzen kalt bereiteter Lösungen der Gase Gas ausgetrieben wird. In den meisten Fällen entweicht beim Erhitzen der Lösung bis zum Siedepunkte alles Gas, in einigen Fällen bleibt ein Theil Gas zurück; man muss dann annehmen, dass eine chemische Verbindung des gasförmigen Körpers mit Wasser entstanden ist.

Ausser von der Temperatur ist die Löslichkeit der Gase in Wasser von dem Drucke abhängig, unter welchem die Lösung bewerkstelligt wird. Von einem minder leicht verdichtbaren Gase absorbirt Wasser bei verschiedenem Drucke, bis zu einem gewissen Drucke, stets dasselbe Volumen, fällt und steigt also die Gewichtsmenge mit dem Fallen und Steigen des Druckes. Es ist oben gesagt worden, dass 1 Vol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 1 Vol. Kohlensäuregas absorbire. Da nichts über den Druck gesagt ist, so gilt die Angabe für den gewöhnlichen Druck, für den Druck einer Atmosphäre. Unter zwei Atmosphären Druck nimmt 1 Vol. Wasser ebenfalls 1 Vol. Kohlensäuregas auf. Da nun Kohlensäuregas unter zwei Atmosphären Druck zweimal so dicht ist, als Kohlensäuregas unter einer Atmosphäre Druck (2 Vol. Kohlensäure, unter einer Atmosphäre Druck gemessen, werden zu 1 Volumen unter zwei Atmosphären Druck, nach dem Mariotte'schen Gesetze, Seite 161), so enthält Wasser, welches unter zwei Atmosphären Druck mit Kohlensäuregas gesättigt ist, doppelt so viel Kohlensäuregas dem Gewichte nach, als Wasser enthält, das unter dem Drucke einer Atmosphäre mit dem Gase gesättigt ist. Bringt man solches Wasser unter den Druck einer Atmosphäre, indem man z. B. die Flasche öffnet, in welcher es sich befindet, so entweicht die Hälfte des Kohlensäuregases, es zeigt sich die Erscheinung des Moussirens. Das Moussiren, Schäumen, des Champagners, des Selterser Wassers u. s. w. hat hierin seinen Grund; es sind dies Flüssigkeiten, welche unter starkem Drucke mit Kohlensäuregas gesättigt wurden. Bringt man Wasser, welches Gas unter dem gewöhnlichen Drucke aufgenommen hat, unter die Glocke der Luftpumpe, so entweicht das Gas in dem Maasse, als Verdünnung der Luft, Verminderung des Druckes stattfindet. Boussingault fand, dass das Wasser in einer Höhe von 6000 bis 8000 Fuss nur ein Drittheil von dem Volumen der Luft enthält, das gewöhnlich in ihm enthalten ist; es können daher in den hochgelegenen Alpen-Seen keine Fische leben, weil die in dem Wasser enthaltene Luft nicht zum Athmen ausreicht.

Wie gashaltiges Wasser beim Erhitzen und bei Verminderung des Druckes Gas entlässt, so entlässt es auch Gas, wenn es gefriert, wie die Luftblasen im Eise zeigen. Schütteln oder Erschütterung, Einwerfen von eckigen Körpern, Auflösen von anderen Körpern hat ebenfalls oft Gasentwickelung zur Folge. So moussirt Champagner stärker, wenn man das Glas erschüttert, oder wenn man ihn mit einer Brotrinde umrührt; so moussiren Selterser Wasser und Weissbiere stark beim Einschütten von Zuckerpulver.

Das specifische Gewicht der Lösungen der Gase in Wasser ist nach der Natur des Gases bald grösser, bald kleiner als das des Wassers. Die Lösung von Chlorwasserstoffsäuregas in Wasser hat z. B. ein grösseres specifisches Gewicht als Wasser, die Lösung von Ammoniakgas hat ein geringeres specifisches Gewicht. Auch hier ist das specifische Gewicht für einen

bestimmten Gehalt der Lösung ein bestimmtes, unabänderliches, und es sind für die Lösungen, bei denen genaue Kenntniss des Gehalts erforderlich ist, Tabellen entworfen, welche den Gehalt bei den verschiedenen specifischen Gewichten angeben.

Auf welche Weise das specifische Gewicht der Lösungen von starren Körpern, Flüssigkeiten und Gasen in der Regel ermittelt wird, wenn es sich darum handelt, aus demselben den Gehalt zu erfahren, darüber ist in der Einleitung, S. 110, ausführlich geredet worden, so wie auch dort, Seite 112, von Lösungen im Allgemeinen die Rede war.

Aus einem Gasgemenge nimmt Wasser so viel von den einzelnen Gasen auf, als deren Löslichkeit und dem Drucke entspricht, den jedes einzelne Gas auf das Wasser ausüben würde. Nehmen wir an, dass der Druck der atmosphärischen Luft zu $^4/_5$ von dem Stickstoffgase und zu $^1/_5$ von dem Sauerstoffgase ausgeübt werde, so absorbirt 1 Vol. Wasser von dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft $^1/_5$. 0,029, das ist 0,0058 Vol., von dem Stickstoffgase $^4/_5$. 0,014, das ist 0,0112 Vol. [1]). Die atmosphärische Luft, welche ziemlich genau 21 Vol. Sauerstoffgas auf 79 Vol. Stickstoffgas enthält, wird daher nicht als Ganzes vom Wasser aufgenommen, sondern das Sauerstoffgas wird, dem angegebenen Verhältnisse entsprechend, reichlicher aufgenommen als das Stickstoffgas. Das Verhältniss ist 0,0058 Vol. Sauerstoffgas auf 0,0112 Vol. Stickstoffgas, dies ist für 100 Vol. der beiden Gase 34 Vol. Sauerstoffgas, 66 Vol. Stickstoffgas. Während also die gewöhnliche Luft 21 Volumprocent Sauerstoffgas auf 79 Vol. Stickstoffgas enthält, finden sich in der Luft, die von Wasser aufgenommen ist, 34 Volumprocente Sauerstoffgas auf 66 Volumprocente Stickstoffgas.

Kenntniss der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der verschiedenen Körper und des Grades der Löslichkeit der löslichen ist für den Chemiker von der allergrössten Wichtigkeit. Sie macht es häufig möglich, die Wirkungen, welche die verschiedenen Körper in Lösungen auf einander ausüben, vorherzusehen, denn die Wechselwirkungen, welche beim Zusammentreffen von Lösungen stattfinden, werden vorzugsweise mit von Löslichkeit und Unlöslichkeit bestimmt, und sie belehrt über die Art und Weise, wie chemische Verbindungen darzustellen sind.

Von den nichtmetallischen Elementen werden Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas in sehr geringer Menge absorbirt, in grösserer Menge das Chlorgas; Jod ist nur wenig löslich, Brom mehr löslich. Alle anderen Nichtmetalle sind unlöslich.

Kein einziges Metall wird als solches von Wasser gelöst, aber die Alkalimetalle zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser und es entstehen Lösungen von Hydraten der Oxyde derselben (von Alkalihydraten).

Die meisten der anorganischen Sauerstoffsäuren sind löslich in Wasser, nur die Kieselsäure und manche Metallsäuren sind unlöslich, können aber zum Theil ebenfalls in einem löslichen Hydratzustande erhalten werden. Auch die Wasserstoffsäuren sind löslich.

Von den Sauerstoffbasen sind die Alkalien und alkalischen Erden löslich; die Erden und Erzmetalloxyde sind unlöslich bis auf Lanthanoxyd

[1]) 0,029 und 0,014 die Absorptionscoefficienten des Sauerstoffgases und Stickstoffgases bei mittlerer Temperatur.

und Bleioxyd, welche beide nicht ganz unlöslich sind. Zählt man das Thallium nicht zu den Alkalimetallen, so muss man sagen, dass das Thalliumoxyd hinsichtlich seiner Löslichkeit den Alkalien gleicht.

Die Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind löslich, alle übrigen Sulfurete und Sulfide sind unlöslich. Schwefelwasserstoffgas wird von Wasser absorbirt, indess nicht reichlich.

Ausserordentlich viele neutrale Sauerstoffsalze sind löslich, unlöslich sind einige Schwefelsäure-Salze (von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd), so wie die Kohlensäure-, Phosphorsäure-, Kieselsäure-, Borsäure-, Arsensäure-Salze, ausgenommen die der Alkalien, wenigstens bildet nur eine Art der Phosphorsäure auch mit Alkalien unlösliche Salze. Die meisten basischen Salze sind unlöslich, dagegen löslich die meisten sauren Salze, auch die der Kohlensäure, Phosphorsäure u. s. w. Von den Haloidsalzen sind die, welche Chlor und Brom enthalten, meist löslich. Doppelsalze sind meist löslich mit Ausnahme der Doppelsalze, welche die Kieselsäure bildet.

Von den organischen Verbindungen löst Wasser vorzüglich die sauerstoffreicheren auf, namentlich Zucker, Gummi, viele Säuren; unlöslich sind Holzfaser, Stärkemehl, Harze, Fette, die meisten organischen Basen.

Weil das Wasser ein Auflösungsmittel für so verschiedenartige Körper ist, so kann das in der Natur vorhandene Wasser fast niemals reines Wasser sein, sondern muss es von den löslichen Stoffen enthalten, mit denen es in Berührung kam oder noch ist. Es wird davon später ausführlich die Rede sein.

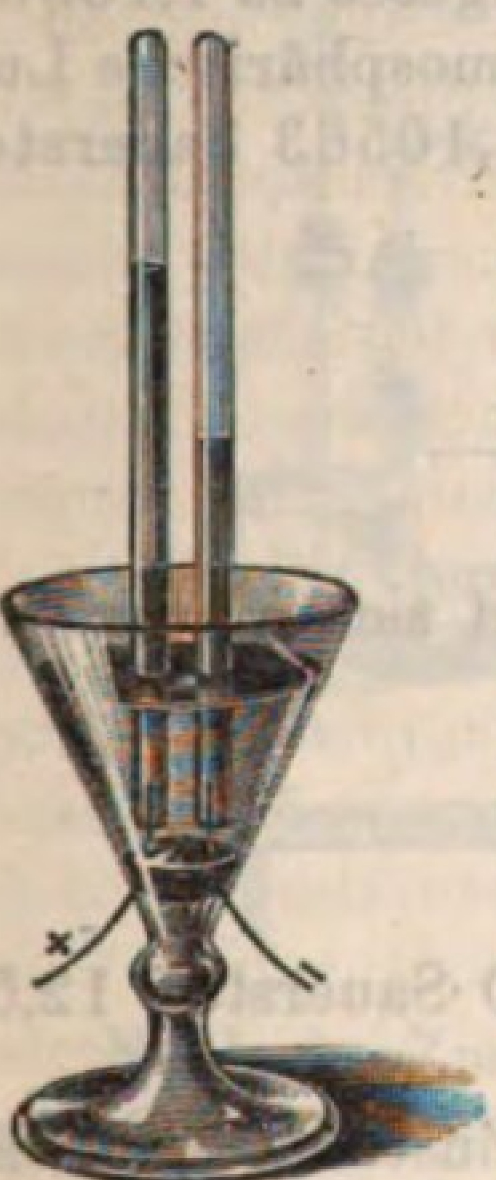
Bei den früher erwähnten Zersetzungen des Wassers, welche theilweis zur Darstellung von Wasserstoffgas dienen, wird dem Wasser der Sauerstoff durch einen oxydirbaren Körper entzogen; es sind Substitutions-Zersetzungen. Das Wasser kann aber auch so zersetzt werden, dass seine beiden Bestandtheile frei auftreten. Grove [1]) zuerst beobachtete das Zerfallen des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, die Dissociation des Wassers, bei hinreichend hoher Temperatur. Bringt man eine Platinkugel, die man an einem Drahte durch Schmelzen gebildet hat, nachdem sie im Knallgasgebläse weissglühend gemacht worden ist, in einem Schälchen, das luftfreies, auf 93° C. erwärmtes Wasser enthält, unter eine mit solchem Wasser gefüllte Glasröhre, so steigen Gasbläschen von Knallgas (Wasserstoffgas und Sauerstoffgas) in diesem in die Höhe (Grove), und giesst man geschmolzenes Platin in Wasser, so findet eine reichliche Entwickelung von Knallgas statt (Deville und Debray). Da Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich bei hoher Temperatur zu Wasser verbinden, so kann diese Zersetzung des Wassers durch hohe Temperatur auffallend erscheinen. Sie ist nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, dass die Zersetzungstemperatur eine höhere ist, als die Verbindungstemperatur, und dass die Zersetzungsproducte, das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, durch das vorhandene Wasser rasch unter die Verbindungstemperatur abgekühlt werden. Erfolgt die Zersetzung unter Umständen, bei denen die rasche und hinreichende Abkühlung des Knallgases nicht stattfinden kann, so tritt Wiedervereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser ein. So konnten Deville und Debray kein Knallgas erhalten, wenn sie Wasserdampf allein durch eine äusserst stark glühende Platinröhre leiteten, wohl aber, wenn dem Wasser-

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 477.

dampfe ein indifferentes Gas, z. B. Kohlensäuregas, beigemengt war, das die Zersetzungsproducte rasch fortführte [1]).

Der elektrische Strom wirkt zersetzend auf Wasser, besonders wenn diesem etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ Schwefelsäure beigemischt worden ist. Fig. 69 zeigt einen einfachen Apparat, um die Zersetzung auszuführen. Von den beiden, in dem Glase eingekitteten Platindrähten, die auch in dünne Platten enden können, steht der eine mit dem positiven, der andere mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie in Verbindung. Ueber beiden Poldrähten befinden sich graduirte Röhren, mit demselben sauren Wasser gefüllt, das in dem Glasgefässe enthalten ist. An dem positiven Pole tritt Sauerstoffgas, am negativen Pole Wasserstoffgas auf. Da das Sauerstoffgas löslicher in der Flüssigkeit ist als das Wasserstoffgas, und da auch ein wenig Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so resultirt unter gewöhnlichen Umständen etwas weniger als 1 Vol. Sauerstoffgas auf 2 Vol. Wasserstoffgas. Das so erhaltene Wasserstoffgas soll nach Osann activ sein (Seite 222) [2]). Stehen die Poldrähte einander nahe genug, um über beide eine der Glasröhren bringen zu können, so erhält man Knallgas in der Röhre.

Fig. 69.



Die quantitative Zusammensetzung des Wassers hat die ausgezeichnetsten Chemiker beschäftigt, aus ihr ergiebt sich nämlich das Gewichtsverhältniss der Mischungsgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs, und diese sind die Basis für die Berechnung der Mischungsgewichte der übrigen Elemente.

1) Chem. Centralbl. 1863. S. 529.

2) Man nennt das aus verdünnter Schwefelsäure durch eine galvanische Batterie abgeschiedene Wasserstoffgas, durch Elektrolyse erhaltenes Wasserstoffgas, im Gegensatz zu dem aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickelten Wasserstoffgase. Und doch ist streng genommen das letztere Gas nicht minder durch Elektrolyse erhalten, als das erstere. Oben, Seite 197, wurde gesagt, dass sich die Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure durch Langsamkeit der Gasentwickelung zu erkennen gebe. Nach de la Rive entwickelt nun ganz reines Zink aus ganz reiner verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas, findet die Entwickelung dieses Gases nur statt, wenn eine galvanische Kette sich bilden kann, also wenn das Zink negative Metalle oder Kohlenstoff enthält, oder wenn die Schwefelsäure ein Element zur Kette zu liefern vermag, z. B. Arsen oder Blei. Es wäre daher wohl schon an der Zeit gewesen, die Seite 192 gegebenen Erläuterungen über die Wirkung zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure fallen zu lassen, richtiger gewesen, zu sagen, eine Combination von Zink mit einem negativeren Metalle, z. B. mit Platin, entwickelt aus verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas; in dem gewöhnlichen käuflichen Zinke ist stets Blei enthalten, auch Kohlenstoff, welcher wie ein negatives Metall wirkt, dies Zink entwickelt deshalb ohne Weiteres Wasserstoffgas. Begreiflich kann dann keine Verschiedenheit zwischen diesem und dem mittelst einer galvanischen Batterie erhaltenen Wasserstoffgase stattfinden, jenes muss so activ sein wie dies, was ja auch Brunner gefunden (Seite 122). Noch will ich bemerken, dass man immer von Wasserzersetzung durch das Zink redet, ohngeachtet wahrscheinlich der Atomcomplex HSO_4 (Schwefelsäure, Schwefelsäurehydrat) in H und SO_4 zerfällt.

Da sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, so wird natürlich das Gewichtsverhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser enthalten sind, durch das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas ausgedrückt. Die specifischen Gewichte der beiden Gase sind die Gewichte gleicher Volumina der beiden Gase. Von Regnault ist das specif. Gewicht des Sauerstoffgases zu 1,10563, das des Wasserstoffgases zu 0,06926 gefunden worden (atmosphärische Luft = 1); es muss also demnach das Wasser enthalten auf 1,10563 Sauerstoff 2 . 0,06926 = 0,13852 Wasserstoff, nämlich:

1 Vol. Sauerstoffgas	1,10563
2 Vol. Wasserstoffgas. . . .	0,13852
Wasser	1,24415.

Die procentische Zusammensetzung des Wassers berechnet sich hieraus zu:

Sauerstoff . . .	88,866
Wasserstoff . . .	11,134
Wasser . . .	100,000.

Auf 1 Wasserstoff kommen also 7,98 Sauerstoff; auf 100 Sauerstoff 12,52 Wasserstoff.

Die Darstellung der Gase in vollkommen reinem Zustande und das Wägen derselben hat so grosse Schwierigkeiten, dass die Genauigkeit der durch Wägung ermittelten specifischen Gewichte der Gase nie über jedem Zweifel erhaben ist. Demohngeachtet würden wir die Zusammensetzung des Wassers aus dem specifischen Gewichte seiner beiden gasförmigen Bestandtheile berechnen müssen, wenn sie nicht auf andere Weise mit grösserer Genauigkeit zu finden wäre. Dies ist nun aber der Fall; die Zusammensetzung des Wassers kann nach einem Verfahren ermittelt werden, welches die Bürgschaft so grosser Genauigkeit in sich trägt, dass man, umgekehrt, die relativen Gewichte gleicher Volumina Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, also die specifischen Gewichte der beiden Gase, aus der so gefundenen Zusammensetzung des Wassers berechnet.

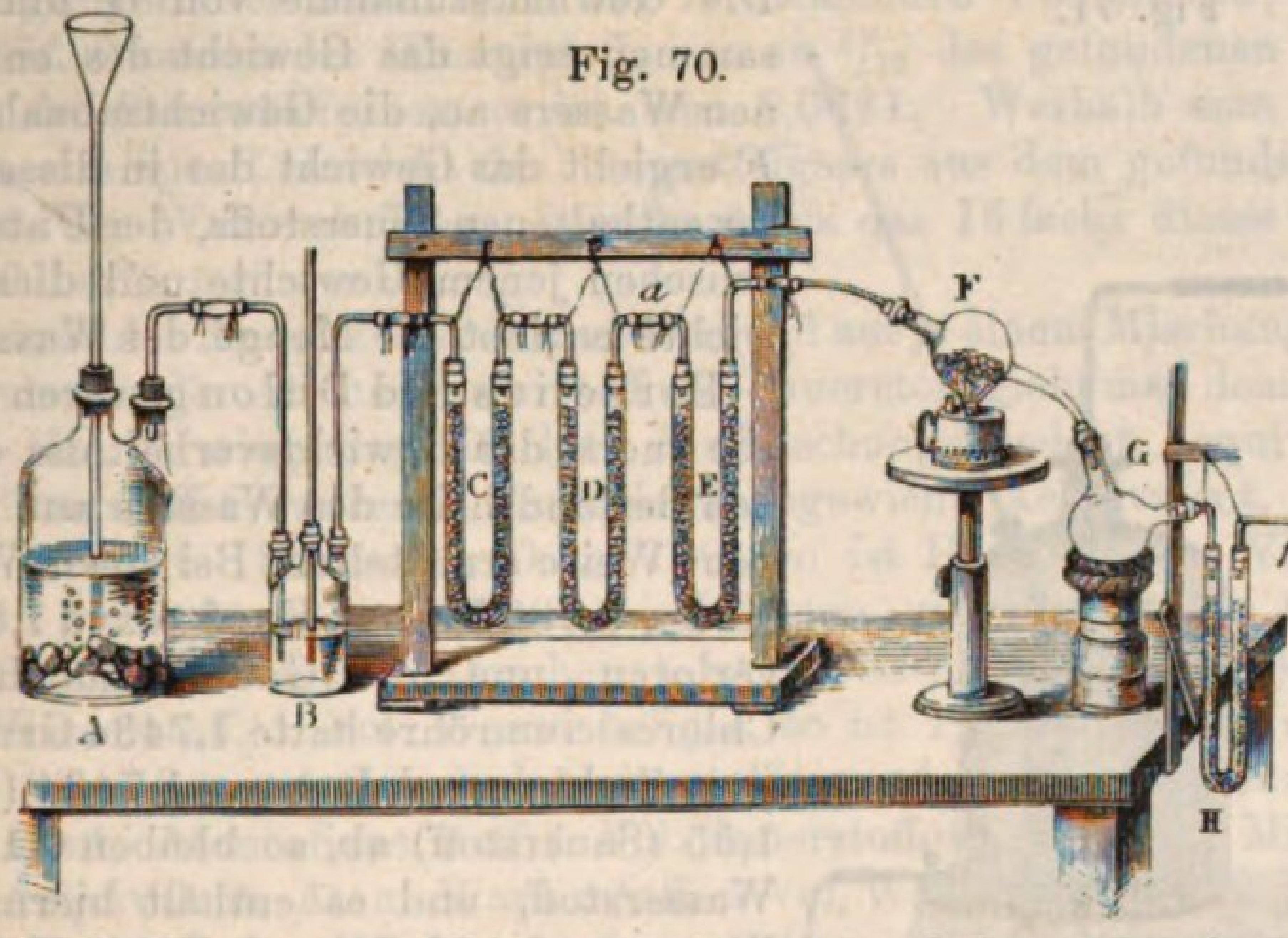
Es ist Seite 217 gezeigt worden, dass Kupferoxyd beim Erhitzen in einem Strome Wasserstoffgas zu metallischem Kupfer wird, reducirt wird, wie man sagt, indem sich sein Sauerstoff mit dem Wasserstoffe zu Wasser verbindet. Nimmt man nun zu dieser Reduction eine gewogene Menge des Oxyds, wägt man nach der Reduction das Kupfer, ermittelt man also den Gewichtsverlust, den das Oxyd erlitten hat, und wägt man auch die Menge des entstandenen Wassers, so sind alle Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des Wassers vorhanden. Der fragliche Gewichtsverlust ist die Menge des Sauerstoffs in dem entstandenen Wasser, und zieht man das Gewicht des Sauerstoffs von dem Gewichte des erhaltenen Wassers ab, so entspricht der Unterschied der Menge des Wasserstoffs.

Fig. 70 giebt eine Idee von dem Apparate, welcher für diesen Versuch zu benutzen ist. Der erste Theil des Apparats, *A* bis *E*, ist schon von früher bekannt, er dient zur Darstellung von völlig reinem, luftfreiem und trockenem Wasserstoffgase (Seite 198). Die Kugel *F* wird erst leer gewogen, dann giebt man das Kupferoxyd in dieselbe und wägt sie wieder, um das Gewicht des Oxyds zu erfahren.

Die leere Glaskugel *G* und die mit Chlorcalcium oder schwefelsäure-

haltigem Bimsstein gefüllte Röhre H dienen zur Aufnahme des gebildeten Wassers; sie sind ebenfalls vor dem Versuche gewogen.

Fig. 70.

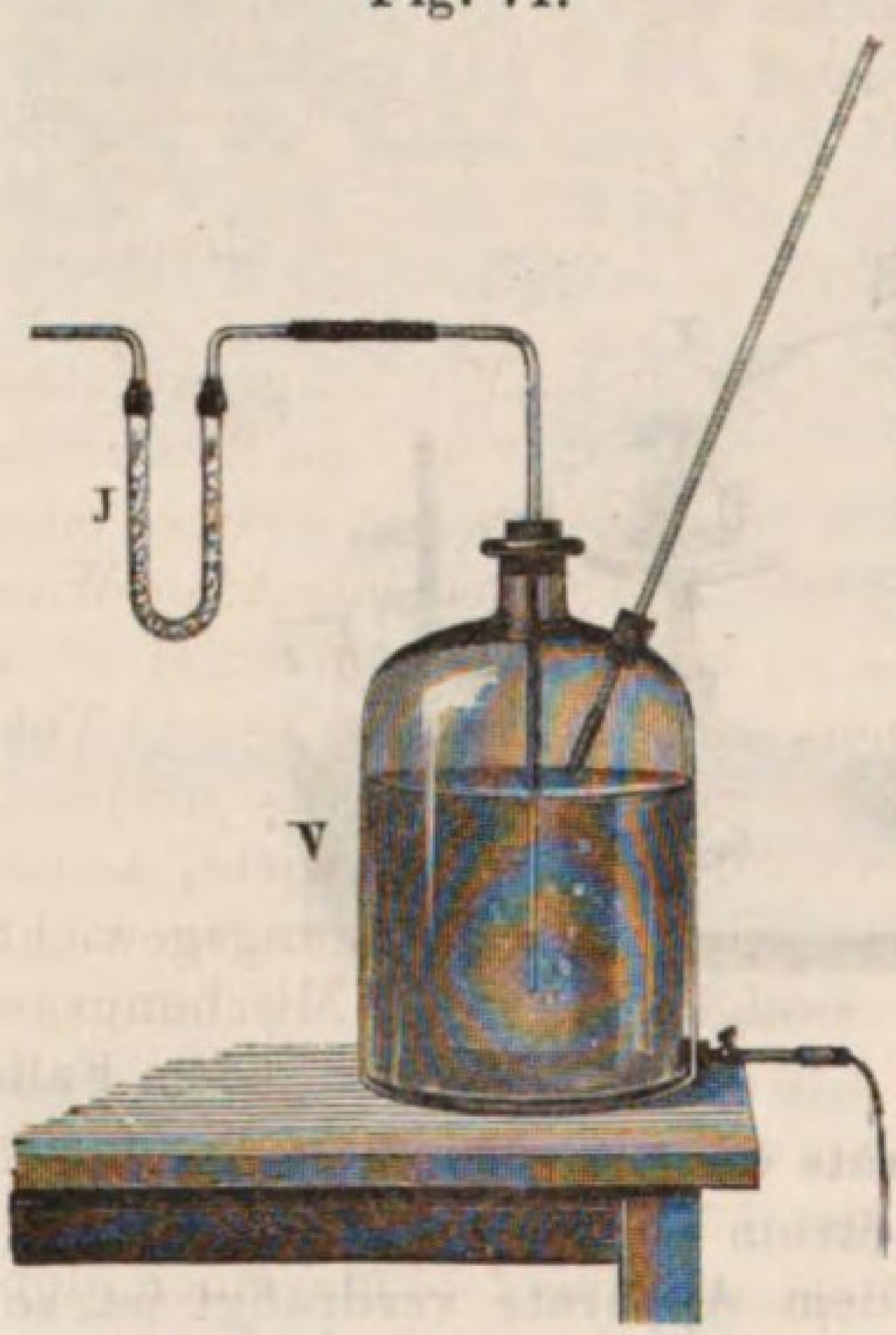


Nach der Zusammenstellung des Apparats wird nun in A aus verdünnter Schwefelsäure und Zink ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, und wenn durch denselben die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, so wird die Kugel F mittelst einer Spirituslampe erhitzt. Die Verbrennung des Wasserstoffs durch den Sau rstoff des Kupferoxyds beginnt dann; flüssiges Wasser sammelt sich in der Kugel G an, das dampfförmige Wasser, welches dem überschüssigen, entweichenden Wasserstoffgase beigemengt ist, wird in der Röhre H verdichtet und völlig trockenes Wasserstoffgas strömt aus derselben. Wenn das Oxyd vollständig zu metallischem Kupfer reducirt ist, wenn also die Wasserbildung aufhört, entfernt man die Lampe und lässt man den Apparat erkalten, während unausgesetzt noch Wasserstoffgas entwickelt wird.

Nach dem Erkalten öffnet man die Kautschukverbindung a und nimmt man den Theil des Apparates weg, welcher sich links davon befindet. Die nun zu wägenden Theile des Apparats F, G und H sind mit Wasserstoffgas gefüllt, also mit einem Gase, das leichter ist als die atmosphärische Luft, welche sich bei den früheren Wägungen darin befand. Würde man daher ohne Weiteres wägen, so würde dieser Umstand auf das Resultat der Wägung Einfluss üben. Man verdrängt daher, vor der Wägung, das Wasserstoffgas durch trockene Luft. Dies geschieht am besten auf die Weise, dass man die Röhre H bei f durch ein Kautschukröhrchen mit einem sogenannten Aspirator, Fig. 71 (a. f. S.) in Verbindung setzt. Oeffnet man den Hahn am Aspirator, so dass das darin enthaltene Wasser auströpfelt oder in einem sehr dünnen Strahle ausfliesst, so wird begreiflich in dem Maasse, als dies statthat, Luft bei a eingesogen. Diese Luft geht zuerst durch die Röhre E, aus welcher sie das Wasserstoffgas verdrängt und in welcher sie getrocknet wird; dann gelangt sie, trocken, nach und nach, nach F, G und H, aus denen sie ebenfalls das Wasserstoffgas deplacirt. Die Röhre I an dem Aspirator ist mit Chlorcalcium oder schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt, sie verhindert, dass Wasserdunst aus dem Aspirator nach der Röhre H kommt und deren Gewicht vermehrt.

Wenn so eine hinreichende Menge Luft durch den Apparat gesogen ist, kann zu der Wägung von *F* und von *G* und *H* geschritten werden.

Fig. 71.



Die Gewichtszunahme von *G* und *H* zusammen zeigt das Gewicht des entstandenen Wassers an, die Gewichtsabnahme von *F* ergiebt das Gewicht des in diesem Wasser enthaltenen Sauerstoffs, der Unterschied zwischen jenem Gewichte und diesem Gewichte ergiebt die Menge des Wasserstoffs.

Berzelius und Dulong waren es, welche zuerst das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile des Wassers auf angegebene Weise ermittelten. Bei einem Versuche hatten 7,68075 Grm. Kupferoxyd 1,55 Grm. verloren, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre hatte 1,7434 Grm. betragen. Zieht man daher von 1,7434 (Wasser) 1,55 (Sauerstoff) ab, so bleiben 0,1934 für Wasserstoff, und es enthält hiernach das Wasser auf 100 Sauerstoff 12,47 Wasserstoff (1,55 : 0,1934 = 100 : 12,47). Das Mittel aus drei Versuchen ergab die Zusammensetzung des Wassers zu:

Sauerstoff	88,9	oder	100	oder	8,013
Wasserstoff	11,1	„	12,4796	„	1
	100,0		112,4796		9,013

Die neuesten derartigen Versuche, angestellt unter Berücksichtigung aller das Resultat sichernden Vorsichtsmaassregeln, welche die Zeit kennen gelehrt hat, sind von Dumas und von Erdmann und Marchand[1]) angestellt worden. Als Resultat hat sich ergeben, dass man berechtigt ist, in dem Wasser Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 1 : 8 anzunehmen, wonach also das Wasser auf 11,11 Wasserstoff 88,88 Sauerstoff oder auf 100 Sauerstoff genau 12,5 Wasserstoff enthält. Dumas fand nämlich, als Mittel von 19 Versuchen, auf 100 Sauerstoff 12,515 Wasserstoff, und aus den Versuchen von Erdmann und Marchand ergiebt sich auf 100 Sauerstoff am wahrscheinlichsten 12,498 Wasserstoff.

Hält man es nach diesen Versuchen für erwiesen, dass Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser in dem Gewichtsverhältnisse 1 : 8 stehen, so müssen sich die specifischen Gewichte des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases zu einander verhalten wie 1 : 16, denn 2 Vol. Wasserstoffgas sind dann $^1/_8$ des Gewichts von 1 Vol. Sauerstoffgas. Werden also 8 Gewichtstheile Sauerstoff = 1 Vol. Sauerstoffgas gesetzt, so ist das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas 0,5, und wird das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas = 1 genommen, so ist das Gewicht von 1 Vol. Sauerstoff = 16.

Wie oben, Seite 250, angegeben wurde, hat Regnault die specif. Gewichte des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases zu resp. 0,06926 und 1,10563

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXXVI, S. 449 und 461.

gefunden, das specifische Gewicht der Luft = 1. Diese Zahlen stehen nicht in dem Verhältnisse von 1 : 16 zu einander. Wir schreiben dies den, bei den Wägungen der Gase nicht zu vermeidenden Fehlern zu, berechnen das specif. Gewicht des Wasserstoffgases zu $^1/_{16}$ des gefundenen specif. Gewichtes des Sauerstoffgases; es ist dann 0,0691. Weshalb man nicht, umgekehrt, das specif. Gewicht des Sauerstoffgases aus dem gefundenen specif. Gewichte des Wasserstoffgases berechnet, als das 16 fache dieses nimmt, ist Seite 201 erläutert worden.

Betrachtet man das Wasser als bestehend aus je einem Mischungsgewichte, Aequivalente oder Atome Wasserstoff und Sauerstoff, giebt man dem Wasser die Formel HO, so wiegt begreiflich O, das Mischungsgewicht, Aequivalent oder Atom Sauerstoff 8, wenn H, das Michungsgewicht, Aequivalent, Atom Wasserstoff 1 wiegt. Setzt man O = 100, so ist H = 12,5. Wird H = 1 Volumen genommen, so ist O = $\frac{1}{2}$ Volumen, und nimmt man O = 1 Vol., so ist H = 2 Volumina. Das heisst, ist 1 Mischungsgewicht, Aequivalent, Atom Wasserstoff, 1 Vol. Wasserstoffgas, so ist 1 Mischungsgewicht, Aequivalent, Atom Sauerstoff $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas, oder ist 1 Mischungsgewicht, Aequivalent, Atom Sauerstoff 1 Vol. Sauerstoffgas, so ist 1 Mischungsgewicht, Aequivalent, Atom Wasserstoff, 2 Vol. Wasserstoffgas. In jedem Falle ist also hiernach das Mischungsvolumen, Aequivalentvolumen, Atomvolumen des Wasserstoffs doppelt so gross als das des Sauerstoffs, erfüllt das Mischungsgewicht, Aequivalent des Wasserstoffs im Gaszustande einen doppelt so grossen Raum, als das Mischungsgewicht, Aequivalent des Sauerstoffs im Gaszustande erfüllt, oder enthält 1 Vol. Wasserstoffgas doppelt so viel Atome Wasserstoff als 1 Vol. Sauerstoffgas Atome Sauerstoff enthält.

Die Volumen-Theorie verlangt aber, dass gleiche Volumina der Elemente im Gaszustande dieselbe Anzahl von Atomen enthalten, oder, was dasselbe, verlangt, dass 1 Volumen eines gasförmigen Elementes 1 Atom des Elementes sei. Danach muss das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehen, und nimmt man das Gewicht von 1 Atom Sauerstoff zu 8, so wird das Gewicht von 1 Atom Wasserstoff 0,5. Man macht dann bei Wasserstoff einen Unterschied zwischen Mischungsgewicht oder Aequivalent und Atom, sagt, 1 Mischungsgewicht oder 1 Aequivalent Wasserstoff besteht aus 2 Atomen Wasserstoff, und giebt dem Atome Wasserstoff das Zeichen ^{v}H oder h (Volumen-Atom). Das Wasser erhält hiernach die Formel: ^vH_2O oder h_2O. Um auszudrücken, dass die beiden Volumen-Atome Wasserstoff das Aequivalent repräsentiren, stets ungetrennt in chemische Verbindungen eingehen, nennt man sie wohl ein Doppelatom Wasserstoff und bezeichnet dies mit $\overline{H}$. $\overline{H}O$ ist also ^vH_2O oder h_2O (Volumenatom-Formeln), ist HO (Aequivalent-Formel). Alle diese Formeln drücken 9 Gewichtstheile Wasser aus, nach allen diesen Formeln ist das Mischungsgewicht, Aequivalentgewicht und Atomgewicht des Wassers 9.

Will man das Gewicht von 1 Volumen-Atom Wasserstoff nicht zu 0,5 nehmen, sondern als Einheit der Atomgewichte gelten lassen, also zu 1 setzen, so wird begreiflich das Gewicht von 1 Volumen-Atom Sauerstoff 16. Man berücksichtige, dass dann 2 Vol. Wasserstoffgas 2 Atome Wasserstoff, also 2 Gewichtstheile Wasserstoff sind, und dass sich mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoff 16 Gewichtstheile Sauerstoff zu Wasser verbinden, welche 1 Atom Sauerstoff sein müssen, da sie 1 Vol. Sauerstoffgas sind, denn 2 Vol. Wasserstoffgas vereinigen sich mit 1 Vol. Sauerstoffgas. Es ist üblich, diesem Volumen-Atom

Sauerstoff (16) das Zeichen Θ zu geben; das Wasser erhält dann die Formel: $H_2\Theta$, sein Atomgewicht ist 18. Wollte man dem Sauerstoffe das Mischungsgewicht 8 lassen (O), so müsste man sagen, 1 Mischungsgewicht oder Aequivalent Sauerstoff bestehe aus ½ Atom Sauerstoff; da nun aber von halben Atomen nicht die Rede sein kann, so muss man auch das Mischungsgewicht und Aequivalent des Sauerstoffs auf 16 erhöhen.

Das specifische Gewicht des Wasserdampfes ist zu ohngefähr 0,615 gefunden worden, berechnet auf 0° C. und 760mm B. [1]), das specif. Gewicht der Luft = 1 gesetzt; der Wasserdampf ist also leichter als atmosphärische Luft. Die Summe der Gewichte von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas ist nach Seite 250 1,244. Wenn daher bei der chemischen Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Wasserdampf entstände, so würde dies 1 Vol. Wasserdampf 1,244 wiegen. das heisst, so würde das specifische Gewicht des Wasserdampfes 1,244 sein. Man erkennt, dass die für das specif. Gewicht des Wasserdampfes durch den Versuch gefundene Zahl: 0,625, fast genau die Hälfte ist von dieser Zahl, und man darf behaupten, dass die geringe Abweichung von den Versuchsfehlern herrührt. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas bilden daher bei der chemischen Vereinigung nicht 1 Vol. Wasserdampf, sondern 2 Vol. Wasserdampf, es findet eine Verdichtung statt in dem Verhältnisse von 3 : 2; also

2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382
1 Vol. Sauerstoffgas	1,1056
2 Vol. Wasserdampf	1,2438.

Das aus den specifischen Gewichten der Gase und der bei der Vereinigung stattfindenden Verdichtung berechnete specifische Gewicht des Wasserdampfes ist daher $\frac{1,2438}{2} = 0,622$. Für 100° C., den Siedepunkt des Wassers, berechnet sich hieraus das specifische Gewicht des Dampfes zu 0,455, und es liefert hiernach 1 Vol. Wasser fast genau 1700 Vol. Dampf von 100° C.

Wenn 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Wasserdampf geben, so wird begreiflich 1 Vol. Wasserdampf aus 1 Vol. Wasserstoffgas und ½ Vol. Sauerstoffgas gebildet:

1 Vol. Wasserstoffgas	0,0691
½ Vol. Sauerstoffgas	0,5528
1 Vol. Wasserdampf	0,6219.

Giebt man dem Wasser die Formel HO und repräsentirt H in dieser Formel 2 Vol. Wasserstoffgas, O 1 Vol. Sauerstoffgas, entspricht diese For-

[1]) Man wägt einen mit Wasserdampf oberhalb des Siedepunktes des Wassers gefüllten Ballon, erfährt so, nach Abzug der Tara des luftleeren Ballons, das Gewicht des Wasserdampfes und reducirt das Volumen des Dampfes, das der Capacität des Ballons gleich ist, auf 0° C. und 760mm B. Man denkt sich also, dass sich der Wasserdampf beim Erkalten in gleicher Weise zusammenziehe wie ein Gas, ohne zu Wasser verdichtet zu werden, was bekanntlich aber nicht der Fall ist. Im Vortrage kann hier recht zweckmässig die Ermittelung des specifischen Gewichtes des Wasserdampfes gezeigt werden.

mel also den Formeln: $'H_2O$ oder ĦO oder h_2O, so drückt sie 2 Vol. Wasserdampf aus, so besteht das Mischungsgewicht oder Aequivalent des Wassers (9 Gewichtstheile) aus 2 Vol. Wasserdampf, so sind 2 Vol. Wasserdampf gleich 1 Atom Wasser. Unter derselben Voraussetzung, unter der Voraussetzung nämlich, dass H = 2 Vol. Wasserstoffgas, enthalten aber die Mischungsgewichte oder Aequivalente derjenigen anderen Verbindungen des Wasserstoffs, über deren Formeln man nicht in Ungewissheit sein kann, 4 Vol. Gas oder Dampf, sind 4 Vol. Gas oder Dampf 1 Atom der Verbindungen. So ist z. B. HCl ($'H_2{}'Cl_2$ oder h_2cl_2) = 4 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas, H_3N ($'H_6{}'N_2$ oder h_6n_2) = 4 Vol. Ammoniakgas. Will man nun als Gesetz annehmen, dass unter der fraglichen Voraussetzung stets 4 Volumina Gas oder Dampf der Verbindungen das Mischungsgewicht oder Aequivalent sind, dass 4 Volumina Gas oder Dampf 1 Atom der Verbindungen bilden, so muss die Formel für das Wasser verdoppelt, also H_2O_2 geschrieben werden, das Mischungsgewicht, Aequivalent oder Atomgewicht des Wassers von 9 auf 18 erhöht werden.

Nimmt man in der Formel HO für Wasser, H = 1 Vol. Wasserstoffgas, wo dann begreiflich O = $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas ist, so ist 1 Volumen Wasserdampf 1 Mischungsgewicht, Aequivalent oder Atom Wasser. In dieser Voraussetzung, welche nach der Volumen-Theorie unzulässig ist, da 1 Atom Sauerstoff (O) nicht $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff sein kann, enthalten die Mischungsgewichte, Aequivalente oder Atome der erwähnten anderen Verbindungen des Wasserstoffs 2 Vol. Gas oder Dampf, ist z. B. HCl = 2 Vol., H_3N = 2 Vol. Schreibt man die Formel für Wasser $H_2\Theta$, um der Volumentheorie Genüge zu leisten, wo dann, wie H = 1 Vol., auch Θ = 1 Vol., so wird Uebereinstimmung erzielt, so enthält das Mischungsgewicht, Aequivalent, Atom Wasser 2 Vol., wie 1 Mischungsgewicht, Aequivalent, Atom HCl, und H_3N 2 Vol. enthält (Seite 72 u. f. und 219). Es versteht sich von selbst, dass dann das Mischungsgewicht, Aequivalent, Atomgewicht des Wassers ebenfalls 18 ist.

Unterscheidet man zwischen Atomen der Elemente, als den in Verbindungen vorkommenden kleinsten Massenbeträgen der Elemente, und Molekülen der Elemente, als den im freien Zustande auftretenden Massenbeträgen der Elemente (Seite 85), so kann die Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas nur nach Molekülen Wasserstoff und Sauerstoff erfolgen. Das Molekül des Wasserstoffs ist H_2, es besteht aus 2 Atomen (Vol.-Atomen) Wasserstoff, das Molecül des Sauerstoffs ist Θ_2, es besteht aus 2 Atomen (Vol.-Atomen) Sauerstoff; es vereinigen sich also zu Wasser 2 Moleküle Wasserstoff ($2H_2$) und 1 Molekül Sauerstoff (Θ_2). Welche Volumen-Veränderung bei der Vereinigung der beiden Gase eintreten wird, kann man vorhersagen, wenn man berücksichtigt, dass die Moleküle der Verbindungen von 2 Volumina gebildet werden, wie die Moleküle der Elemente; 2 Moleküle Wasserstoffgas, das ist 4 Vol. Wasserstoffgas und 1 Molekül Sauerstoff, das ist 2 Vol. Sauerstoffgas, müssen 4 Volumina Wasserdampf geben und diese sind 2 Moleküle Wasser. Die Formel $H_2\Theta$ drückt also 1 Molekül Wasser aus und dies besteht aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff.

Ehe von der Beschaffenheit des in der Natur vorkommenden Wassers und den Mitteln, sie zu erkennen, so wie von der quantitativen Bestimmung

der Bestandtheile des natürlichen Wassers geredet werden kann, ist es erforderlich, Allgemeines über Erkennung, Auffindung und Bestimmung der Körper mitzutheilen.

Von der Erkennung, Auffindung und Bestimmung der Körper. Das Nachweisen, Auffinden und die Gewichtsbestimmung der chemischen Verbindungen und der Elemente sind die Aufgabe eines besonderen Zweiges der Chemie, der analytischen Chemie. Die analytische Chemie stellt aus der allgemeinen Chemie Alles zusammen, was zur Erkennung und Gewichtsbestimmung der Körper brauchbar ist und lehrt, davon den zweckmässigsten Gebrauch machen. Eine Analyse wird eine qualitative Analyse genannt, wenn sie sich darauf beschränkt, zu ermitteln, was vorhanden ist, sie heisst eine quantitative, wenn sie zugleich die Gewichtsmengen der vorhandenen Körper ermittelt.

Was zur Erkennung und Unterscheidung der Körper dienen kann, ist so ausserordentlich Mannigfaltiges, dass man als allgemein gültig sagen darf, jede Eigenschaft, welche einem Körper eigenthümlich ist, jedes Verhalten, das ein Körper nicht mit einem anderen theilt, giebt ein Erkennungsmittel und Unterscheidungsmittel ab.

Manche Körper haben ein so charakteristisches Aeussere, dass sie ohne Weiteres als das, was sie sind, erkannt werden. So lässt sich z. B. das Quecksilber nicht mit einem anderen Körper verwechseln.

Bei anderen Körpern bietet der Geruch, den sie besitzen, das Mittel dar, sie zu erkennen. Der erstickende Geruch, welcher sich beim Verbrennen von Schwefel zeigt, ist der Geruch der schwefligen Säure; der Geruch des Essigs rührt von Essigsäure her; der stechende Geruch des Salmiakspiritus der Apotheken ist der Geruch des Ammoniaks. Schweflige Säure, Essigsäure, Ammoniak, haben also einen so auffallenden und charakteristischen Geruch, dass sie leicht an dem Geruche zu erkennen sind.

In Verbindungen haben bekanntlich die Körper die Eigenschaften nicht, welche sie im freien Zustande besitzen. Den Verbindungen des Quecksilbers, z. B. dem Zinnober, lässt sich nicht ansehen, dass sie Quecksilber enthalten; die Salze der Essigsäure riechen nicht wie Essigsäure. Vermuthet man in einer Verbindung das Vorhandensein eines Körpers, der im freien Zustande erkennbar ist, so behandelt man die Verbindung so, dass der Körper frei wird. Aus jedem Essigsäure-Salze macht Schwefelsäure die Essigsäure frei; man erkennt also das Vorhandensein von Essigsäure in einem Salze, man erkennt, dass ein Salz ein Essigsäure-Salz ist, wenn sich beim Aufgiessen von Schwefelsäure auf das Salz der Geruch der Essigsäure zeigt. Jede Quecksilber-Verbindung giebt, wenn man sie mit gebranntem Kalk gemengt in einer Glasröhre erhitzt, einen grauen Anflug, der aus kleinen Kügelchen von Quecksilber besteht. Will man wissen, ob eine Flüssigkeit ein Quecksilbersalz enthält, so darf man nur einen Tropfen derselben auf blankes Kupfer bringen; das Quecksilber wird von dem Kupfer abgeschieden, es entsteht ein Flecken auf dem Kupfer, der gerieben silberweiss erscheint; das Kupfer wird amalgamirt, wie man sagt.

Manche Körper geben Verbindungen, die sämmtlich, oder doch in der Regel, eine bestimmte Farbe haben. Die wasserhaltigen Salze des Kobaltoxyduls sind z. B. roth gefärbt und geben, wenn sie löslich, rothe Lösungen; die wasserhaltigen Nickeloxydulsalze sind grün und geben grüne Lö-

sungen; die Uranoxydsalze sind gelb und geben gelbe Lösungen; die wasserhaltigen Kupferoxydsalze sind blau und geben blaue Lösungen. Die blaue Farbe einer Flüssigkeit lässt daher schon vermuthen, dass in derselben ein Kupferoxydsalz vorhanden sein werde; bringt man in dieselbe, nachdem sie, wenn nöthig, sauer gemacht worden, ein Stückchen blankes Eisen, z. B. eine Stecknadel oder Messerklinge, und wird das Eisen verkupfert, so ist das Vorhandensein von Kupfer in der Flüssigkeit dargethan.

Sehr gewöhnlich reichen aber die physikalischen Eigenschaften zur Erkennung und Unterscheidung der Körper nicht aus. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind drei farblose, geruchlose und geschmacklose, also einander völlig gleichende Gase; Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sind in mit Wasser verdünntem Zustande sämmtlich farblose, sauer schmeckende Flüssigkeiten, und viele Salze gleichen einander im Aeusseren zum Verwechseln, z. B. Chlorkalium und Jodkalium. Wie erkennt und unterscheidet man die Körper in solchen Fällen? Durch das verschiedene chemische Verhalten. Soll ein Körper als ein eigenthümlicher dastehen, so muss er sich wenigstens in einer Beziehung anders verhalten als alle übrigen Körper, denn zwei Körper, die sich völlig gleich verhalten, sind natürlich dieselben Körper. Um daher einen Körper in solchen Fällen als das, was er ist, zu erkennen, muss man ihn in Lagen bringen, in denen er sein eigenthümliches, sein charakteristisches Verhalten zeigen kann. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas lassen sich z. B. leicht unterscheiden, indem man ein brennendes Licht in dieselben bringt, z. B. ein Stückchen Wachsstock, auf einen hakenförmigen Draht gesteckt und angezündet (Seite 134). Wasserstoffgas entzündet sich, Sauerstoffgas und Stickstoffgas sind nicht brennbar; im Sauerstoffgase brennt die Flamme mit erhöhtem Glanze, in Stickstoffgas erlischt sie.

Am häufigsten erkennt man die Körper mit Hülfe von sogenannten Reagentien. Geben nämlich Körper, wenn sie in Wechselwirkung mit einander gebracht werden, Veranlassung zu sehr augenfälligen Erscheinungen, veranlassen sie z. B. die Entstehung eigenthümlich gefärbter oder eigenthümlich auftretender Verbindungen, so können diese Körper als Erkennungsmittel, als Reagentien, für einander dienen. Wo z. B. freies Jod und Stärkemehl bei Gegenwart von Wasser mit einander zusammentreffen, bildet sich augenblicklich eine prächtig blaue Verbindung der beiden Körper. Jod ist daher ein Erkennungsmittel, ein Reagens für Stärkemehl, und Stärkemehl (am besten mit Wasser zu dünnem Kleister gekocht) ein Erkennungsmittel für freies Jod. — Die Schwefelsäure bildet mit der Base, welche Baryt heisst, ein sowohl in Wasser als auch in Säuren ganz unlösliches, weisses, pulveriges Salz; bringt man daher eine Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, und eine Flüssigkeit, welche Baryt enthält, zusammen, so scheidet sich augenblicklich schwefelsaurer Baryt als ein weisser, pulveriger Niederschlag aus. Schwefelsäure ist daher ein Reagens auf Baryt und Baryt ein Reagens auf Schwefelsäure. — Giebt man zu verdünnter Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) eine Silbersalzlösung, so fällt sogleich eine Verbindung des Silbers mit Chlor, das Chlorsilber, als ein weisser Niederschlag nieder, der sich beim Umrühren zu käsigen Flocken vereinigt. — Mit Hülfe von Barytlösung und Silbersalzlösung ist man daher im Stande, die oben erwähnten drei Säuren, die Schwefelsäure, die Salzsäure und die Salpetersäure von ein-

ander zu unterscheiden. Die Säure, in welcher durch Baryt ein Niederschlag entsteht, ist Schwefelsäure, die Säure, in welcher Silbersalzlösung einen weissen, käsigen Niederschlag hervorbringt, ist Salzsäure, die Säure, welche weder durch Baryt noch durch Silbersalz afficirt wird, ist Salpetersäure.

Zwei Körper lassen sich unter allen den Umständen als Erkennungsmittel, als Reagentien, für einander benutzen, unter welchen die charakteristischen Erscheinungen sich zeigen können. Schwefelsäure und Baryt sind z. B. nicht allein im freien Zustande Reagentien auf einander, sie sind es auch in allen ihren löslichen Verbindungen. Bringt man z. B. die Lösung eines Barytsalzes und die Lösung eines Schwefelsäuresalzes zusammen, so entsteht, durch Wechselzersetzung, der weisse Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wie bei dem Zusammenbringen der freien Base und der freien Säure. Eben so kann ein Silbersalz unter allen den Umständen als Reagens auf Chlor benutzt werden, unter denen die Bildung von Chlorsilber möglich ist.

Der Gegensatz ergiebt sich hieraus von selbst. Unter Umständen, unter denen die Entstehung der charakteristischen Erscheinungen unmöglich ist, können dieselben Körper nicht als Reagentien für einander dienen. Giebt man z. B. zu einer Lösung von Jodkalium oder einer analogen Jodverbindung Stärkemehl (dünnen Stärkekleister), so zeigt sich keine Veränderung, weil unter diesen Umständen die Bildung von blauem Jodstärkemehl nicht eintreten kann. Fügt man aber ein wenig Chlor, oder besser rothe Salpetersäure, hinzu, so machen diese das Jod aus der Verbindung frei und augenblicklich zeigt sich die prächtig blaue Färbung. Auf diese Weise kann das Jodkalium von dem ihm im Aeussern ganz ähnlichen Chlorkalium sogleich unterschieden werden. In der Chlorsäure und Ueberchlorsäure lässt sich nicht, wie in der Chlorwasserstoffsäure und den Metallchloriden durch ein Silbersalz das Chlor nachweisen, weil nicht die Möglichkeit da ist, dass sich Chlorsilber bilden kann.

Die Prüfung oder Untersuchung der Körper auf das, was sie sind oder was sie enthalten, besteht, wie man erkennt, in einem Anfragen. Man fragt auf das Vorhandensein des einen oder anderen Körpers an, indem man ihn, wie schon oben gesagt, in die Lage bringt, dass er sein charakteristisches Verhalten zeigen kann, und erhält nun entweder eine bejahende oder verneinende Antwort. Soll z. B. ermittelt werden, ob Brunnenwasser Schwefelsäure-Salze enthält, so fragt man mit einem Barytsalze darauf an. Man macht das Wasser durch ein Paar Tropfen Salzsäure sauer, um die Kohlensäure-Salze, die vorkommen können, zu zersetzen, und giebt dann einige Tropfen von der Lösung eines Barytsalzes hinzu. Entsteht ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung, so ist das Vorhandensein von Schwefelsäure-Salz dargethan, zeigt sich keine Trübung, so ist auch keine Spur von Schwefelsäure-Salz in dem Wasser enthalten.

Am häufigsten geschieht das Anfragen mittelst der Reagentien auf die Weise, dass man die Lösungen der Reagentien mit Lösungen des zu untersuchenden Körpers zusammenbringt (Untersuchung auf nassem Wege). Oft lässt man aber auch die Körper in hoher Temperatur, bei Glühhitze, auf einander wirken, wenn auf diese Weise charakteristische Erscheinungen zu erhalten sind (Untersuchung auf trockenem Wege). Schmilzt man z. B. eine Manganverbindung mit kohlensaurem Natron unter Luftzutritt, so

entsteht eine blaugrüne Masse von mangansaurem Natron; durch Schmelzen eines Körpers mit kohlensaurem Natron kann man daher jede Spur von Mangan, die er enthält, erkennen. Kobaltoxydul ertheilt Glasflüssen beim Schmelzen eine schöne blaue Farbe (blaues Glas); die geringsten Mengen einer Kobaltverbindung lassen sich auf diese Weise, d. h. durch Schmelzen mit einem Glasflusse, sichtbar machen.

Zu den Untersuchungen auf trockenem Wege benutzt man meistens das Löthrohr, ein kleines Gebläse-Instrument, mit dessen Hülfe man die Flamme einer Lampe auf die Körper wirken lässt, die sich dabei auf einer Unterlage von Kohle oder auf Platinblech oder Platindraht befinden. Als Glasfluss wendet man Phosphorsalz oder Borax an, welche beide in hoher Temperatur zu farblosem Glase schmelzen. Setzt man z. B. Bleiverbindungen auf der Kohle der Einwirkung der Löthrohrflamme aus, so entsteht mit seltenen Ausnahmen ein Bleikorn, und es bildet sich um dasselbe auf der Kohle ein gelber Anflug, ein Beschlag. Dieser gelbe Beschlag und die Hämmerbarkeit des Metallkornes sind charakteristisch für das Blei; das Blei ist auf diese Weise zu erkennen. — Will man auf Mangan prüfen, so giebt man ein wenig trockenes (wasserfreies) kohlensaures Natron auf einen Streifen dünnes Platinblech, legt ein Körnchen der zu prüfenden Substanzen darauf und bläst, indem man das Blech mit einer Pincette hält, die Löthrohrflamme unter die Stelle des Blechs, wo die Probe liegt. — Soll ermittelt werden, ob eine Substanz Glasflüsse färbt, so taucht man einen Platindraht, der unten zu einem Oehre gebogen ist, mit Speichel angefeuchtet, in zerriebenes Phosphorsalz, schmilzt das, was daran haften geblieben, in der Flamme (ohne Löthrohr) zu einer farblosen Perle, heftet etwas von der gepulverten, zu prüfenden Substanz auf die Perle, entweder während diese noch weich ist, oder nachdem man sie angefeuchtet hat, und schmilzt nun die Perle wieder, ohne oder mit dem Löthrohre. Sollte die entstehende Färbung sehr dunkel, unerkenntlich sein, so drückt man die Perle, während sie noch weich ist, mit den Backen der Pincette platt, oder zieht sie zu einem Faden aus.

Manche Reagentien wirken auf eine ganze Gruppe von Körpern in gleicher Weise ein, man kann sie deshalb nur gebrauchen, um die Gruppe zu erkennen. Sie werden allgemeine Reagentien genannt. Ein specielles oder charakteristisches Reagens wird ein Reagens genannt, das zur sicheren Erkennung des Körpers dient, weil es nicht auf einen zweiten Körper in gleicher Weise wirkt. So ist Stärkemehl (Stärkekleister) ein charakteristisches Reagens auf Jod, weil es nur mit Jod, nicht auch mit anderen Körpern, die oben erwähnte blaue Verbindung bildet. Empfindlich ist ein Reagens, wenn durch dasselbe auch die kleinste Spur eines Körpers nachgewiesen werden kann. Stärkemehl ist nicht allein ein sehr charakteristisches, sondern auch ein sehr empfindliches Reagens auf Jod. Die Ausdrücke charakteristische und empfindliche Reactionen verstehen sich hiernach von selbst. Das Blaugefärbtwerden eines Glasflusses durch Kobalt-Verbindungen ist nicht nur eine sehr charakteristische, sondern auch eine sehr empfindliche Reaction auf Kobalt.

Die Prüfung eines Körpers auf das, woraus er besteht, auf seine qualitative Zusammensetzung, wird nun selbstverständlich nicht planlos ausgeführt; man befolgt eben den sogenannten analytischen Gang, das heisst, man wendet erst allgemeine Reagentien an, theilt dadurch die vorhandenen

Bestandtheile in Gruppen, erst grössere, dann kleinere, und prüft nun endlich in den so gebildeten Gruppen mit den charakteristischen Reagentien auf die einzelnen Bestandtheile. Schwefelwasserstoff scheidet z. B. manche Metalle aus den Lösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle ab, auch wenn die Lösungen sauer sind, andere nicht. Mittelst Schwefelwasserstoff ist man daher im Stande, sämmtliche Metalle in zwei Gruppen zu theilen.

Natürlich muss der analytische Gang der Art sein, dass er zu allen Bestandtheilen führt, dass es nicht möglich ist, einen Bestandtheil zu übersehen, aber es ist durchaus nicht immer nöthig, ihn in seiner ganzen Ausdehnung zu benutzen. Berücksichtigt man vor der Untersuchung Alles, was über die Natur des zu untersuchenden Körpers oder über die Möglichkeit des Vorkommens des einen oder anderen Körpers in demselben Aufschluss giebt, macht man einige einleitende Versuche mit dem Körper, prüft man z. B. sein Verhalten beim Erhitzen, seine Löslichkeit, so ist es oft möglich, bedeutende Abkürzungen des Ganges eintreten zu lassen, und es würde dann sogar lächerlich sein, auf das Vorhandensein mancher Substanzen zu prüfen. Liegt z. B. eine Metalllegirung zur Untersuchung vor, so hat man natürlich nur auf Metalle, nicht auf Chlor, Brom, Jod u. s. w. zu prüfen, weil diese in einer Legirung nie vorkommen können. In einem natürlichen Wasser (Flusswasser, Brunnenwasser u. s. w.) ist nie Gold enthalten, nie Platin, es wäre lächerlich, darauf zu prüfen. Ein Körper, welcher beim Erhitzen verkohlt und dessen Kohle dann vollständig verbrennt, kann weder Eisen, noch Blei, noch Kupfer, noch die meisten anderen Metalle enthalten. Das Vorhandensein mancher Körper schliesst die Gegenwart anderer aus; dies ist sehr zu berücksichtigen. In einer Flüssigkeit, worin man Schwefelsäure nachgewiesen hat, kann kein Baryt vorhanden sein, weil die beiden sich wechselseitig ausschliessen.

Handelt es sich nicht darum, die Zusammensetzung eines unbekannten Körpers zu erforschen, oder ist es nicht die Aufgabe, alle Bestandtheile eines Körpers zu ermitteln, soll nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein irgend eines Elementes oder einer Verbindung dargethan werden, so fragt man begreiflich sogleich mit den charakteristischen Reagentien auf diese an. Will man z. B. nicht alle Bestandtheile eines Wassers wissen, sondern nur wissen, ob das Wasser ein eisenhaltiges Wasser ist, so prüft man es sogleich mit den speciellen und charakteristischen Reagentien auf Eisen; soll nur entschieden werden, ob eine grüne Farbe Arsen enthalte oder nicht, so richtet man die Untersuchung nur auf Arsen.

Ueber die quantitative Analyse lässt sich etwa das folgende Allgemeine sagen. Kann ein quantitativ zu bestimmender Bestandtheil eines Körpers ohne Verlust abgeschieden und gewogen werden, so scheidet man ihn ab und wägt ihn. Geht es nicht an, diesen Weg einzuschlagen, so bildet man aus dem Bestandtheile eine Verbindung von constanter Zusammensetzung, die sich wägen lässt, und erfährt so aus dem Gewichte der Verbindung das Gewicht des Bestandtheils. Verflüchtigt sich ein Bestandtheil aus einer Verbindung durch Erhitzen, so erhitzt man eine gewogene Menge der Verbindung und erfährt so aus dem Gewichtsverluste die Menge jenes Bestandtheils.

Die Analyse des Kupfervitriols kann als ein Beispiel für diese drei verschiedenen Wege der quantitativen Bestimmung dienen. Der Kupfervitriol

ist krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd; die zu bestimmenden Bestandtheile sind: Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser (Krystallisationswasser).

Erhitzt man das Salz längere Zeit bei einer gewissen Temperatur in einem Platintiegel oder Porzellantiegel, so geht alles Wasser weg; das Wasser lässt sich also aus dem Gewichtsverluste finden, den eine gewogene Menge des Salzes (1 bis 2 Grm.) beim Erhitzen erleidet. Man wägt den Tiegel erst leer (tarirt ihn), giebt das Salz hinein, wägt wieder und erfährt so das Gewicht des Salzes. Man erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben ist (bei etwa 200° C.), wägt dann abermals, zieht die Tara ab und erfährt das Gewicht des entwässerten Salzes. Der Unterschied, die Differenz, zwischen diesem Gewichte und dem Gewichte des angewandten Salzes ergiebt den Wassergehalt. Um zu erkennen, ob alles Wasser ausgetrieben worden, erhitzt man den Tiegel mit dem Inhalte noch einmal und wägt wieder; das Gewicht muss unverändert geblieben sein.

Aus einer Lösung des Salzes scheidet Natronlauge, bei Siedhitze, Kupferoxyd ab, indem sich das Natron, als stärkere Base, mit der Schwefelsäure verbindet. Die Menge des Kupferoxyds in dem Salze kann daher ermittelt werden, indem man eine gewogene Menge des Salzes in Wasser löst, aus der erhitzten Lösung das Oxyd durch Natronlauge fällt, dies auf sogleich zu beschreibende Weise sammelt und wägt.

Die Schwefelsäure lässt sich aus dem Salze nicht im freien Zustande abscheiden, so dass sie gewogen werden könnte, aber aus einer Lösung des Salzes fällt ein Barytsalz, z. B. Chlorbarium, alle Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Man fällt deshalb zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure die heiss gemachte Lösung einer gewogenen Menge des Salzes mit einem Barytsalze, sammelt und wägt den niedergefallenen schwefelsauren Baryt und berechnet aus dessen Gewichte das Gewicht der Schwefelsäure. 100 schwefelsaurer Baryt enthalten 34,31 Schwefelsäure.

Die aus Lösungen in unlöslichem Zustande abgeschiedenen, oder, wie man sagt, gefällten Körper, sammelt man auf Filtern und befreit sie auf diesen durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser von der Flüssigkeit, welche sie aufgesogen zurückhalten (man wäscht sie aus, süsst sie aus), dann trocknet man sie mit und auf dem Filter. Nachdem man aus der Lösung des Kupfervitriols das Kupferoxyd durch Natronlauge gefällt hat, enthält begreiflich die Flüssigkeit neben dem gefällten Kupferoxyde gelöstes schwefelsaures Natron und überschüssige Natronlauge. Bei dem Filtriren dieser Flüssigkeit bleibt das Kupferoxyd auf dem Filter, die Lösung geht durch das Filter, bis auf den Theil, welcher von dem Kupferoxyde zurückgehalten wird. Durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser wäscht man das Oxyd so lange auf dem Filter aus, bis alle Lösung entfernt ist. Da hier die zurückgehaltene Flüssigkeit alkalisch reagirt, weil sie Natron enthält, so erkennt man das vollständige Ausgewaschensein am Aufhören der alkalischen Reaction des Ablaufenden, also durch geröthetes Lackmuspapier. — Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure aus der Lösung des Kupfervitriols durch Chlorbarium enthält die Flüssigkeit Kupferchlorid und Chlorbarium gelöst, letzteres, weil man natürlich einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwenden muss, um sicher zu sein, dass die Fällung vollständig erfolge. Hat man vor der Fällung die Lösung des Kupfervitriols mit Salzsäure etwas sauer gemacht, was hier zweckmässig, so erkennt man das

gehörige Ausgesüsstsein des auf dem Filter gesammelten schwefelsauren Baryts daran, dass die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, im anderen Falle muss man das Ablaufende von Zeit zu Zeit auf Kupfer oder auf Baryt mit Reagentien prüfen oder zusehen, ob ein Tropfen beim Verdampfen auf Platinblech noch einen Rückstand hinterlässt.

Was nun das Wägen der auf den Filtern gesammelten und ausgesüssten Körper betrifft, so hängt das Verfahren von der Natur dieser Körper ab. Erträgt der Körper Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, oder erhält er durch Glühen eine constante Zusammensetzung, so bringt man davon soviel als sich von dem Filter ablösen lässt (schliesslich durch Aneinanderreiben des zusammengelegten Filters) in einen tarirten Platintiegel oder Porzellantiegel, legt das lose zusammengefaltete Filter obenauf und erhitzt den Tiegel, die Temperatur allmälig steigernd, erst bis zum Verkohlen des Papiers, dann bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle, was durch vorsichtiges Andrücken derselben an die glühende Tiegelwand, mittelst eines glatten Platindrahtes, befördert wird. Dabei liegt der Tiegel schräg über der Flamme, getragen von einem Dreiecke aus Draht, und um den Luftzug zu fördern, hält oder legt man einen Streifen Platinblech horizontal vor die Mündung des Tiegels. Der Rückstand im Tiegel ist der Körper, gemengt mit der geringen Menge Asche des Papiers. Anstatt das Filter obenauf zu legen, umwickelt man dasselbe auch wohl, passend zusammengerollt, mit ein paar Windungen eines dünnen Platindrahts, zündet es an einer Lampe an und lässt es über dem Tiegel abbrennen, so dass die Asche in den Tiegel fällt; dann erhitzt man diesen u. s. w.

Der Aschengehalt des Filterpapiers wird für die Sorte Papier, welche man benutzt, ein für allemal bestimmt, und da man gewogene Filter zum Sammeln der Körper anwendet, so kennt man die Menge der Asche in dem benutzten Filter. Man wägt also den Tiegel, nachdem in demselben der Körper geglüht und das Filter verbrannt ist, zieht vom Gewichte die Tara und die Filterasche ab und erfährt so das Gewicht des geglühten Körpers. Angenommen, man habe bei der Analyse des Kupfervitriols im Tiegel 0,425 Grm. Kupferoxyd und Filterasche erhalten, das Filter habe 0,600 Grm. gewogen und der Aschengehalt des Papiers sei $\frac{1}{2}$ Procent, so hat man 0,003 Grm. für Asche abzuziehen, so beträgt die Menge des Oxyds 0,422 Grm. Das Wägen des Filters braucht in diesen Fällen gar nicht mit grosser Genauigkeit ausgeführt zu werden, weil geringe Gewichts-Unterschiede beim Wägen des Filters das Gewicht der Asche nicht beachtenswerth ändern; dies ist ein grosser Vorzug des Verfahrens.

Kann der Körper nicht geglüht werden, so muss man ihn auf einem vollkommen ausgetrockneten und höchst genau gewogenen Filter sammeln, dann mit dem Filter trocknen und wägen, und das Gewicht des Filters abziehen; oder man muss zwei gleich schwere Filter machen, das eine zum Sammeln des Körpers verwenden und das andere bei den Wägungen als Tara benutzen, nachdem es mit jenem an gleicher Stelle getrocknet ist. Befolgt man das erstere Verfahren, so geschehen die Wägungen des Filters, ohne den und mit dem Körper, zwischen zwei gut auf einander passenden Uhrgläsern, welche durch eine Drahtklammer zusammengehalten werden. Das Papier ist nämlich so hygroskopisch, dass man beim Wägen des frei auf der Wage liegenden Filters durchaus kein constantes Resultat erhält, weil das Papier schon während des Wägens Feuchtigkeit anzieht.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die im Vorstehenden angedeuteten Methoden zur Gewichtsbestimmung der Körper manchfache Modificationen erleiden. Nicht immer lassen sich z. B. Bestandtheile eines Körpers, oder Verbindungen, in welche man die einen oder anderen Bestandtheile verwandelt, auf Filtern sammeln, so begreiflich nicht, wenn dieselben gasförmig sind; sie müssen dann entweder gemessen werden, oder man muss sie von Körpern absorbiren lassen, in wägbare Verbindungen überführen.

Enthält ein Körper einen Bestandtheil, der sich nicht mit grosser Genauigkeit direct quantitativ bestimmen lässt, so ermittelt man die Menge aller anderen Bestandtheile und erfährt dann die Menge jenes Bestandtheils aus dem Unterschiede zwischen der Summe der Gewichte der direct bestimmten Bestandtheile und dem Gewichte der zur Analyse angewandten Menge des Körpers. Dieser Weg ist indess nur im Nothfalle einzuschlagen, weil alle Fehler, welche bei der Gewichtsbestimmung der direct bestimmten Bestandtheile begangen werden, sich auf das Gewicht des aus dem Unterschiede, dem Verluste, bestimmten Bestandtheils werfen. Es ist z. B. ein Uebelstand bei der Elementaranalyse der organischen Körper, dass der Sauerstoff aus dem Verluste bestimmt wird. Der Zucker, eine organische Verbindung, besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; man ermittelt die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs und nimmt für Sauerstoff den Unterschied zwischen der Summe des Gewichts des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und dem Gewichte des zur Analyse angewandten Zuckers. Bei dieser Art und Weise der quantitativen Bestimmung eines Körpers fehlt die Controle, welche man in dem Falle, wo alle Körper direct bestimmt werden, darin hat, dass die Summe aller ermittelten Bestandtheile dem angewandten Gewichte des Körpers entsprechen muss.

Man glaube nicht, dass zur quantitativen Bestimmung eines Körpers stets ein und derselbe Weg eingeschlagen werden könne; das gleichzeitige Vorkommen des einen oder anderen Körpers bedingt den Weg. Deshalb muss sehr oft eine vollständige qualitative Analyse vorangehen, wenn auch nur der eine oder andere Bestandtheil eines Körpers quantitativ bestimmt werden soll. Bei der quantitativen Bestimmung der Thonerde kann z. B. der übliche einfache Weg nicht eingeschlagen werden, sobald gleichzeitig Phosphorsäure vorhanden ist; die quantitative Bestimmung des Chromoxyds ist verschieden, je nachdem neben demselben Thonerde vorhanden ist oder nicht; Chlor in Chloriden lässt sich sehr bequem quantitativ bestimmen, wenn nicht zugleich Bromide zugegen sind; das Verfahren der Bestimmung wird complicirt, sobald Bromide gleichzeitig vorkommen. Bei der Auswahl des unter den obwaltenden Verhältnissen geeignetsten Weges zur Auffindung, Scheidung und quantitativen Bestimmung eines Körpers zeigt sich der Scharfsinn und die Befähigung des analytischen Chemikers.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Körper nimmt Zeit und Geduld in hohem Grade in Anspruch; Filtriren und Aussüssen sind langweilige Operationen, die doch mit nicht geringerer Sorgfalt ausgeführt werden dürfen, als die Operationen des Glühens und Wägens des Niederschlags, und die nur dadurch erträglich werden, dass man ihren Einfluss auf das Resultat stets im Auge behält. In vielen Fällen kann nun an der Stelle dieses Verfahrens, des gewichtsanalytischen Verfahrens, ein viel schneller zum Ziele führendes Verfahren ange-

wandt werden, das maassanalytische Verfahren, von Gay-Lussac zuerst angewandt, von Fr. Mohr auf die hohe Stufe von Vollkommenheit gebracht, auf welcher es schon jetzt steht. Das maassanalytische Verfahren ist eine der wichtigsten Errungenschaften der analytischen Chemie, weil zu der Schnelligkeit, mit welcher es die Resultate liefert, eine Genauigkeit kommt, die durch das gewichtsanalytische Verfahren nicht erreicht werden kann. Das Wesen desselben lässt sich ohne Schwierigkeit klar machen.

Denken wir uns in einer Lösung einen Körper, der durch ein Reagens, ein Fällungsmittel, abgeschieden werden kann, der also bei der Gewichtsanalyse gefällt, auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst u. s. w. und schliesslich gewogen wird. Da die zur Ausfällung des Körpers erforderliche Menge des Fällungsmittels begreiflich eine ganz bestimmte ist, so leuchtet ein, dass man auch aus der zur Fällung verbrauchten Menge des Fällungsmittels die Menge des Körpers erfahren kann. Macht man daher eine Lösung des Fällungsmittels, welche in einem gewissen Volumen eine gewisse Menge desselben enthält, und führt man nun die Fällung mit dieser Lösung aus, natürlich nicht mehr davon anwendend, als eben erforderlich ist, so ersieht man aus dem verbrauchten Volumen der Lösung die Menge des gefällten Körpers, so bestimmt man maassanalytisch die Menge des Körpers.

Um das verbrauchte Volumen der Lösung genau ersehen zu können, befindet sich die Lösung in einer graduirten Röhre, das heisst, einer in Cubikcentimeter und deren Theile getheilten Röhre, einer sogen. Maassröhre oder Bürette. Die älteste Maassröhre zeigt Fig. 72; sie hat den Nachtheil, dass beim Unterbrechen des Ausgiessens stets ein Tropfen an derselben herabläuft, man müsste denn an einem Glasstabe ausgiessen, was lästig. Ueberdies lässt sich aus ihr nicht auströpfeln, nicht tropfenweise ausgiessen. Bei der Bürette von Gay-Lussac, Fig. 73, zeigen sich diese Uebelstände nicht. Steckt man auf dieselbe einen weichen Kork, durch welchen eine kurze gebogene Glasröhre geht, und verlängert man diese Röhre durch eine Röhre von vulcanisirtem Kautschuk, so kann man durch vorsichtiges Einblasen den Inhalt der Bürette zum Ausfliessen und Auströpfeln bringen. Am bequemsten und

Fig. 72.

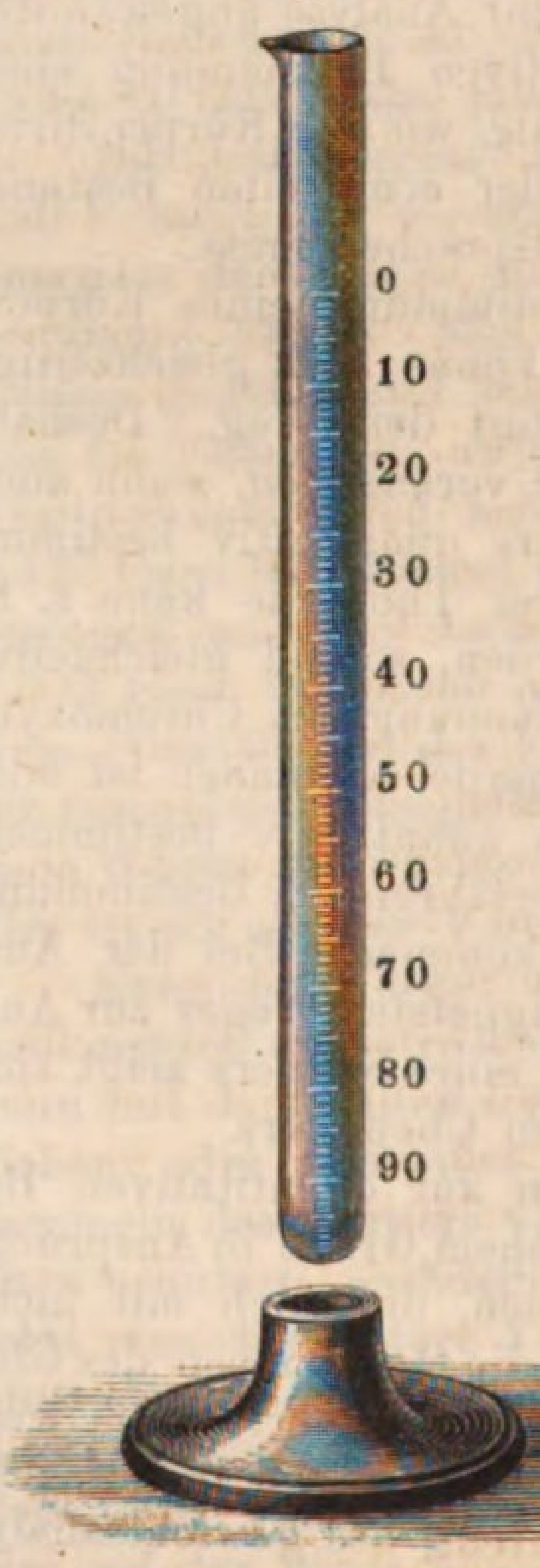
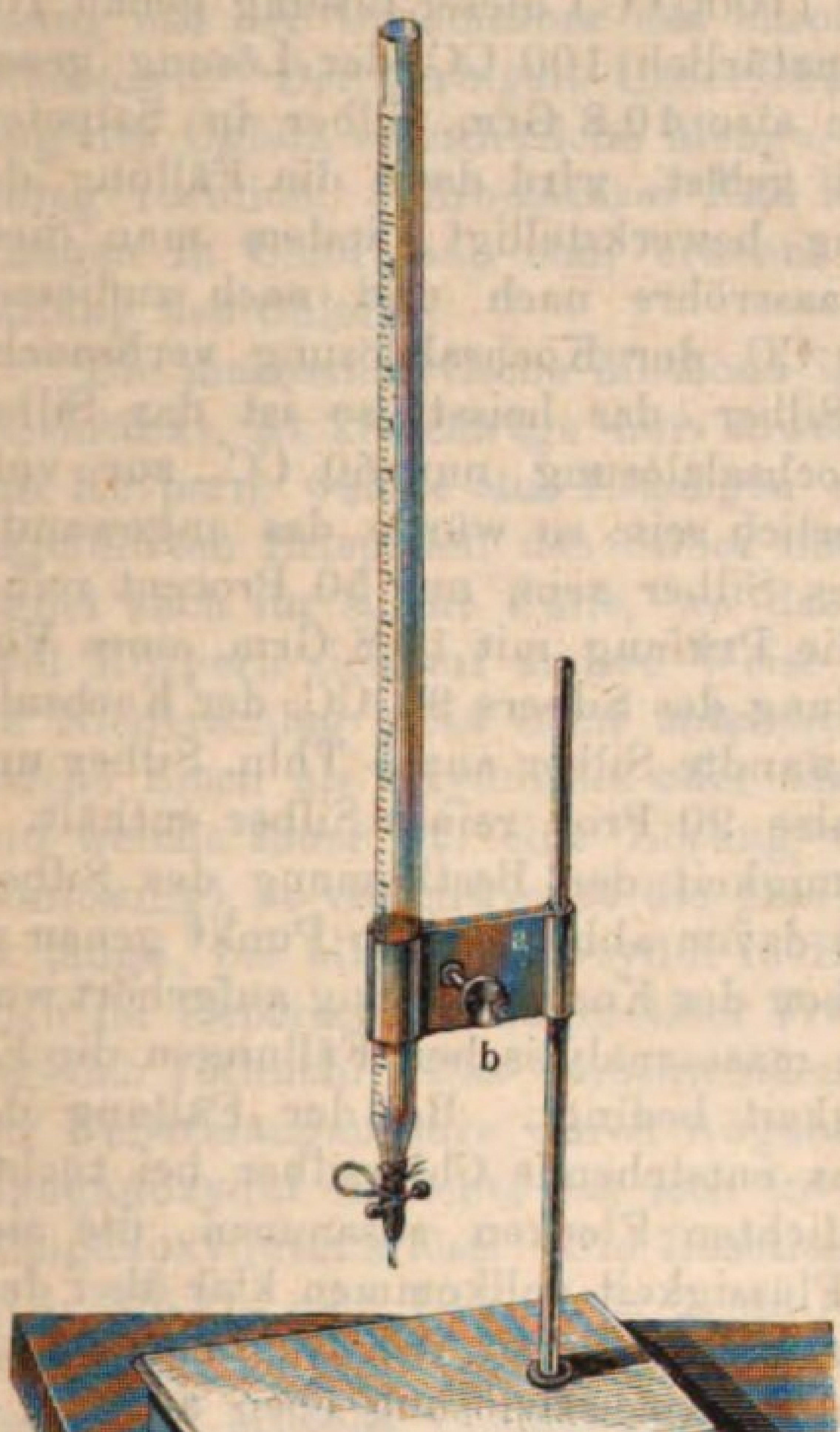


Fig. 73.



zweckmässigsten ist aber die Mohr'sche Bürette, auch Quetschhahn-Bürette genannt, Fig. 74. Sie besteht aus einer graduirten Röhre, die unten zu einer offenen Spitze ausgeht. An dieser Spitze ist mittelst eines Kautschukröhrchens ein enges Glasröhrchen mit offener Spitze so befestigt, dass hinreichender Zwischenraum bleibt, um das Kautschukröhrchen mittelst einer federnden Vorrichtung, des Quetschhahns, zusammenzudrücken. Der Quetschhahn schliesst die Bürette vollkommen; durch einen Druck auf den Hahn kann man den Inhalt der Bürette beliebig abfliessen oder abtröpfeln lassen. Man würde jetzt keine andere Bürette finden, wenn sie nicht in einigen Fällen unanwendbar wäre, nämlich dann, wenn die Flüssigkeit auf das Kautschukröhrchen einwirkt.

Fig. 74



Die Lösungen von bestimmtem Gehalte, für die Maassanalyse, werden titrirte Lösungen genannt, und davon heisst das maassanalytische Verfahren auch das Titrir-Verfahren. Sehr zweckmässig benutzt man Lösungen, welche im Liter (1000 CC.) ein Aequivalent, in Grammen ausgedrückt, enthalten; man bezeichnet solche Lösungen als Normal-Lösungen. Enthalten die Lösungen nur $^1/_{10}$ Aequivalent des Reagens, so sind es Zehntel-Lösungen. Man bereitet die Lösungen in Maassflaschen, das heisst in Flaschen, welche bis an eine Marke am Halse genau 1 Liter, $^1/_2$ Liter oder einen anderen Theil des Liters fassen. Fig. 75 zeigt eine solche Flasche. Die abgewogene Menge des aufzulösenden Körpers wird in die Flasche gebracht, etwas Wasser zugegeben und die Lösung bewerkstelligt, wenn nöthig unter Anwendung von Wärme. Nach erfolgter Lösung, und wenn die warme Lösung erkaltet ist, giesst man dann noch Wasser bis zur Marke hinzu und schüttelt durch.

Fig. 75.



Wendet man zur quantitativen Bestimmung eines Bestandtheils eines Körpers eine Gewichtsmenge des Körpers an, welche $^1/_{10}$ Aequivalent des zu bestimmenden Bestandtheils beträgt (in Grammen ausgedrückt) und benutzt man eine Normal-Lösung, so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter ein Procent des Bestandtheils an,

wie an einem speciellen Beispiele vollkommen deutlich werden wird. 1 Aeq. Kochsalz (NaCl), das ist 58,55 Grm., fällt aus Silberlösungen 1 Aeq. Silber (Ag), das ist 108 Grm. Silber als Chlorsilber (AgCl). Eine in der Literflasche bereitete Lösung von 58,5 Grm. reinem Kochsalz ist daher eine Normal-Kochsalzlösung. Da 1 Liter (1000 CC.) dieser Lösung genau 108 Grm. Silber fällt (1 Aeq.), so fällen natürlich 100 CC. der Lösung genau 10,8 Grm. Silber ($^1/_{10}$ Aeq). Werden also 10,8 Grm. Silber in Salpetersäure zu salpetersaurem Silberoxyd gelöst, wird dann die Fällung des Silbers durch Normal-Kochsalzlösung bewerkstelligt, indem man diese aus einer 100 CC. enthaltenden Maassröhre nach und nach zufliessen lässt, und werden dazu genau 100 CC. der Kochsalzlösung verbraucht, so enthält das Silber 100 Procent Silber, das heisst, so ist das Silber reines Silber. Würden von der Kochsalzlösung nur 50 CC. zur vollständigen Fällung des Silbers erforderlich sein, so würde das angewandte Silber kein reines, sondern ein legirtes Silber sein, nur 50 Procent reines Silber enthalten. Macht man z. B. die Prüfung mit 10,8 Grm. eines Vereinsthalers, so bedarf man zur Ausfällung des Silbers 90 CC. der Kochsalzlösung, weil das zu dieser Münze verwandte Silber aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer besteht, diese Münze also 90 Proc. reines Silber enthält.

Es leuchtet ein, dass die Genauigkeit der Bestimmung des Silbers durch das maassanalytische Verfahren davon abhängt, den Punkt genau zu erkennen, bei welchem mit dem Zugeben der Kochsalzlösung aufgehört werden muss, und dass auch bei anderen maassanalytischen Fällungen die Erkennung dieses Punktes die Genauigkeit bedingt. Bei der Fällung des Silbers durch Kochsalzlösung geht das entstehende Chlorsilber bei tüchtigem Schütteln der Flüssigkeit zu dichten Flocken zusammen, die sich schnell zu Boden senken, so dass die Flüssigkeit vollkommen klar über dem Niederschlage steht. Es hat also keine Schwierigkeit, den fraglichen Punkt zu erkennen; er ist eingetreten, wenn die Kochsalzlösung eben aufhört, in der auf angegebene Weise geklärten Flüssigkeit eine Trübung zu bewirken. In anderen Fällen lässt sich der Punkt durch sogenannte Indicatoren erkennen. Man versteht darunter Zusätze, durch welche, sobald die Fällung beendet ist, eine leicht sinnlich wahrnehmbare Erscheinung hervorgerufen wird. Auch hier wird ein Beispiel die Sache am besten verdeutlichen. Wie man im Stande ist, durch Kochsalzlösung, nämlich durch die Lösung eines Chlorids, das Silber maassanalytisch zu bestimmen, so kann man begreiflich umgekehrt auch das Chlor eines Chlorids durch Silberlösung maassanalytisch bestimmen. Die Normal-Silberlösung entsteht durch Auflösen von 108 Grm. Silber (1 Aeq.) zu 1 Liter Lösung, oder, was dasselbe ist, durch Auflösen von 170 Grm. salpetersaurem Silberoxyd (1 Aeq.) zu 1 Liter Lösung. Eine solche Lösung fällt genau 35,5 Grm. Chlor als Chlorsilber aus einem Chloride. Soll also z. B. im Kochsalz (Chlornatrium) der Gehalt an Chlor bestimmt werden, so wägt man davon 3,55 Grm. ($^1/_{10}$ Aeq.) ab, löst sie in Wasser und bewerkstelligt die Fällung durch die Silberlösung. So viel Cubikcentimeter dieser Lösung verbraucht werden, so viel Procente Chlor enthält das Kochsalz. Man kann nun hier sehr zweckmässig der Kochsalzlösung einige Tropfen einer Lösung von gelbem chromsauren Kali zusetzen; bei der Fällung bleibt dann der entstehende Niederschlag von Chlorsilber vollkommen weiss, so lange noch Chlor zu fällen, er nimmt sofort eine röthliche Färbung an, wenn die Fällung des

Chlors beendet ist. So lange nämlich noch Chlorid (Kochsalz) in Lösung sich befindet, wird das Silber der Silberlösung von dessen Chlor in Anspruch genommen, erst wenn die letzte Spur des Chlorids zersetzt, das Chlor desselben auf Silber übertragen ist, bildet das Silberoxyd der Silberlösung mit der Chromsäure des chromsauren Kalis blutrothes chromsaures Silberoxyd. Der geringste Ueberschuss an Silberlösung, über die zur Fällung des Chlors erforderliche Menge, macht daher, wie gesagt, den Niederschlag röthlich. Chromsaures Kali ist also ein Indicator bei Chlorbestimmungen in Chloriden; man erkennt durch dasselbe die Beendigung der Fällung des Chlors.

Die maassanalytische Methode ist keineswegs auf Fällungs-Analysen beschränkt, ist keineswegs nur anwendbar zur quantitativen Bestimmung von Körpern, welche aus Lösungen niedergeschlagen werden, wie in den angeführten Beispielen das Silber und das Chlor. Sie ist vortrefflich geeignet auch für solche Fälle, wo das Ende der Wechselwirkung zwischen zwei Körpern sich auf andere Weise zu erkennen giebt, als dadurch, dass ein Niederschlag nicht mehr entsteht. Giebt man z. B. zu einer Lösung, welche Eisen als Oxydulsalz oder als das entsprechende Chlorür enthält, und welche sauer ist, eine Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleonlösung), so verschwindet die prächtig rothe Farbe der letzteren Lösung so lange, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt ist; ein dann noch im Ueberschusse zugesetzter Tropfen der Lösung färbt die Flüssigkeit sogleich röthlich. Das Verschwinden der Farbe beruht darauf, dass aus der Uebermangansäure durch Abgabe von Sauerstoff an das Eisenoxydul Manganoxydul entsteht, das sich in der vorhandenen Säure zu farblosem Manganoxydulsalz löst. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich: Mn_2O_7 und $10 FeO = 2 MnO$ und $5 Fe_2O_3$; ein Aequivalent übermangansaures Kali vermag also 10 Aeq. Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuwandeln. Mittelst Chamäleonlösung kann man daher maassanalytisch die Menge des in einer Lösung vorhandenen Eisens quantitativ bestimmen, wenn man nur so operirt, dass das Eisen als Eisenoxydulsalz oder Chlorür in der Lösung vorhanden ist, und dies ist leicht zu ermöglichen. Da das übermangansaure Kali nicht leicht vollkommen rein darzustellen ist, so wendet man davon nicht eine Normallösung an, eine Lösung von 1 Aequivalent des Salzes im Liter, sondern man macht aus unreinem Salze eine Lösung und ermittelt durch einen Versuch, wie viel Eisenoxydul jedes Cubikcentimeter der Lösung in Oxyd zu verwandeln vermag. Angenommen, man habe 0,1 Grm. reines Eisen in Salzsäure zu Chlorür gelöst, oder 0,7 Grm. schwefelsaures Ammon-Eisenoxydul, worin 0,1 Grm. Eisen enthalten, in Wasser, unter Zusatz von Salzsäure gelöst, und es seien von der Chamäleonlösung 17 CC. erforderlich, um der Flüssigkeit die röthliche Färbung zu ertheilen, welche das Ende der Reaction anzeigt, so entspricht 1 CC. der Chamäleonlösung 0,00588 Eisen $\left(\frac{0,1}{17}\right)$. Soll nun z. B. der Eisengehalt eines Eisenerzes ermittelt werden, so macht man aus einer gewogenen Menge des Erzes (etwa 0,2 bis 0,5 Grm.) eine Lösung, worin das Eisen als Chlorür enthalten ist, und setzt aus der Maassröhre von der Chamäleonlösung zu, bis sich röthliche Färbung der Flüssigkeit zeigt. So viel Cubikcentimeter der Lösung verbraucht werden, so viel mal 0,00588 Grm. Eisen waren in der Lösung vorhanden. Angenommen, es seien 0,4

Grm. Eisenerz angewandt und 40 CC. Chamäleonlösung verbraucht worden, so enthalten die 0,4 Grm. des Erzes: 40 . 0,00588 = 0,2352 Grm. Eisen. Der Procentgehalt des Erzes an Eisen ist daher 57 (0,4 : 0,2352 = 100 : 57).

Hat man in einer Flüssigkeit Jod in Jodkalium gelöst und giebt man zu derselben eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron: $NaO,S_2O_2 + 5aq.$, so verschwindet das Jod, indem Jodkalium und tetrathionsaures Natron entstehen: $2(NaO,S_2O_2)$ und J geben: NaO,S_4O_5 und KaJ . 2 Aeq. Unterschwefligsaures Natron (248 Grm.) bringen also 1 Aeq. (127 Grm.) freies Jod zum Verschwinden; 1 Aeq. des Salzes (124 Grm.) beseitigt ½ Aeq. Jod (63,5 Grm.). Macht man sich also eine Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natron (1/10 Aeq., 12,4 Grm. im Liter), so verwandelt diese 1/20 Aeq. (6,35 Grm.) Jod in Jodkalium, 100 CC. derselben also 1/200 Aeq. Jod, das ist 0,635 Grm. Jod. Wendet man also diese letztere Lösung zur Jodbestimmung an, so zeigt jedes Cubikcentimeter der Lösung des unterschwefligsauren Natrons 0,00635 Grm. Jod an. Noch grösser wird die Genauigkeit, wenn man diese Lösung noch zehnfach verdünnt benutzt, sie in ein Hundertstel-Normallösung verwandelt; jedes Cubikcentimeter ist dann = 0,000635 Grm. Jod. Zur Erkennung des Endes der Reaction lässt sich hier sehr zweckmässig dünner Stärkekleister anwenden, welcher bekanntlich von freiem Jod blau gefärbt wird, nicht aber von Jodkalium. Man giebt zu der Flüssigkeit, in welcher freies Jod quantitativ bestimmt werden soll, etwas Stärkeflüssigkeit; beim Zusetzen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons erhält sich die blaue Farbe, bis alles Jod in Jodkalium verwandelt ist; dann wird die Flüssigkeit farblos. Stärkeflüssigkeit ist also ein Indicator bei dieser Jodbestimmung. Indirect lassen sich durch unterschwefligsaures Natron alle Körper quantitativ bestimmen, welche Jod in Freiheit setzen, z. B. Chlor. Giebt man z. B. zu einer Lösung von Jodkalium Chlorwasser, so wird Jod frei, dies titrirt man auf angegebene Weise und berechnet aus der Menge des Jods die Menge des Chlors. 127 Jod = 35,5 Chlor.

Ausserordentlich häufig wird das maassanalytische Verfahren zur quantitativen Bestimmung von löslichen Säuren und alkalischen Basen angewandt, zur **Acidimetrie** und **Alkalimetrie**. Die erforderliche Normal-Säurelösung und Normal-Alkalilösung lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Macht man z. B. eine Lösung von krystallisirter Kleesäure, welche im Liter 63 Grm. der Säure enthält, so hat man eine Normal-Kleesäurelösung; die 63 Grm. sind 1 Aequivalent Kleesäure. 100 CC. dieser Normalsäure neutralisiren daher 1/10 Aeq., in Grammen, der alkalischen Basen: Kali, Natron, Ammon, Kalk u. s. w. Wägt man nun z. B. von Kalilauge (Lösung von Kalihydrat) eine Gewichtsmenge ab, welche dem Gewichte von 1/10 Aeq. Kali gleichkommt, also 4,7 Grm., verdünnt man die Lauge mit Wasser und neutralisirt man mit der Normalsäure, so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Säure ein Procent Kali in der Lauge an. Als Indicator benutzt man Lackmuslösung, Lackmustinctur [1]), man setzt

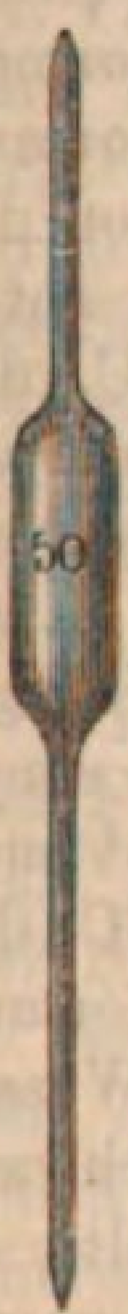
[1]) Von der Bereitung der Lackmustinctur ist Seite 15 in der Anmerkung geredet worden. Vogel hat seitdem ein Lackmuspräparat darzustellen gelehrt, dessen Benutzung sehr zu empfehlen ist. Man übergiesst 16 Grm. fein zerriebenes Lackmus mit 120 Grm. Wasser, lässt 24 Stunden stehen, unter bisweiligem Umschütteln, und giesst dann die Flüssigkeit weg. Man behandelt nun den Rückstand abermals mit 120 Grm. Wasser; theilt den so erhaltenen zweiten Auszug in zwei

der Kalilauge einige Tropfen davon zu; sobald dann bei der Neutralisation die blaue Farbe der Flüssigkeit in Roth übergeht, ist der Neutralisationspunkt erreicht. Da das Aequivalent des Natrons 31 ist, so hat man von Natronlauge, deren Gehalt an Natron ermittelt werden soll, 3,1 Grm. zu nehmen.

Da das genaue Abwägen kleiner Mengen von Flüssigkeiten eine nicht leichte Operation ist, so wägt man zweckmässig eine grössere Menge ab, nämlich ein Multiplum der erforderlichen kleinen Menge, z. B. das Zehnfache, verdünnt mit Wasser und verwendet zur Prüfung einen entsprechenden Theil der Flüssigkeit. Anstatt z. B. 3,1 Grm. Natronlauge abzuwägen, wägt man 31 Grm. ab, giebt und spühlt diese in eine Maassflasche, welche 500 CC. fasst, verdünnt mit Wasser bis an die Marke und verwendet nun von dieser Flüssigkeit den zehnten Theil, also 50 CC., zur Prüfung.

Zum Abmessen dieser 50 Cubikcentimeter, überhaupt eines Theils der Flüssigkeit, dienen sogenannte Pipetten, kleine gläserne Stechheber, welche bis an eine Marke gefüllt genau ein gewisses Volumen, nämlich 5, 10, 20, 50 Cubikcentimeter abfliessen lassen. Fig. 76 zeigt eine solche Pipette. Man saugt die Flüssigkeit bis über die Marke ein, verschliesst die obere Oeffnung mit dem Zeigefinger der rechten Hand und lässt durch vorsichtiges Lüften des Fingers so viel von der Flüssigkeit auslaufen, bis diese genau bis zur Marke gesunken ist. Was dann aus der Pipette ausfliesst, beträgt das auf der Pipette bemerkte Volumen; in unserem Falle also 50 CC. Damit nicht die Flüssigkeit, welche an der äusseren Seite des unteren Theils der Pipette adhärirt, mit abfliesse, muss dieser Theil nach dem Füllen der Pipette abgewischt werden, wenn nöthig.

Fig. 76.



Bei dieser Art und Weise zu operiren, welche, begreiflich auch für starre Körper Anwendung findet — eine gewogene Menge wird zu einem bestimmten Volumen gelöst — erhält man, wie man sieht, Flüssigkeit für mehrere Versuche, und es ist immer gut, wenigstens einen Controlversuch anzustellen, der sich dann sehr rasch genau beenden lässt, weil man gleich anfangs annähernd die bei dem ersten Versuche verbrauchte Menge der Lösung aus der Maassröhre zufliessen lassen darf.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass man von der Flüssigkeit jede beliebige Menge zur Prüfung verwenden kann, in dem angeführten Beispiele eben so gut 100 oder 200 CC. als 50 CC. Bei Anwendung von 100 CC. zeigt jedes verbrauchte CC. der Normalsäure $^1/_2$ Proc. Natron, bei Anwendung von 200 CC. $^1/_4$ Proc. Natron an. Ganz allgemein: Jedes verbrauchte CC. der Normalsäure zeigt in einer natronhaltigen Flüssigkeit 0,031 Grm. Natron, in einer kalihaltigen Flüssigkeit 0,047 Grm. Kali, in einer ammoniakalischen Flüssigkeit 0,017 Grm. Ammoniak an.

In welchen Fällen man besser thut, grössere Mengen der Flüssigkeit, der Lösung des zu prüfenden Körpers, zu verwenden, liegt auf der Hand;

Theile, macht den einen durch Salpetersäure eben roth, setzt dann den anderen hinzu und verdampft auf Porzellan im Wasserbade. Der blaue trockene Rückstand ist das Präparat, von welchem ein Körnchen zu der alkalimetrisch oder acidimetrisch zu prüfenden Flüssigkeit gegeben wird.

immer dann, wenn in dem Körper nur wenig von dem Bestandtheile enthalten ist, der maassanalytisch bestimmt werden soll; denn in dem Verhältnisse als die Anzahl der verbrauchten CC. der Probeflüssigkeit, z. B. der Normalsäure, grösser wird, wird der Versuchsfehler geringer. Durch Benutzung von Zehntel-Lösungen, selbst Hundertstel-Lösungen, anstatt der Normal-Lösungen, erreicht man denselben Zweck.

Das alkalimetrische Verfahren ist auch für die Kohlensäure-Salze der alkalischen Basen anwendbar, weil die Kohlensäure durch die Kleesäure ausgetrieben wird, also nicht in Betracht kommt. Welche Modificationen dann eintreten, siehe bei Pottasche (II. 2, S. 153), auch unten ist davon die Rede.

Mittelst der Normal-Kleesäurelösung kann nun sehr leicht eine Normal-Kalilösung (oder Normal-Natronlösung) für die acidimetrische Prüfung dargestellt werden. Eine Normal-Kalilösung ist eine Kalilösung, welche durch das gleiche Volumen Normal-Kleesäurelösung neutralisirt wird, denn sie enthält dann im Liter 1 Aeq. Kali, wie die Normal-Kleesäurelösung im Liter 1 Aeq. Kleesäure enthält. Man macht sich reine Kalilauge (Kalilösung) von unbestimmtem Gehalte, aber etwas concentrirter, als die Normal-Kalilösung. Man nimmt nun mit der Pipette 20, 30 . . . CC. der Normalsäurelösung, färbt sie mit Lackmus roth und lässt aus der Bürette von der Kalilauge einfliessen bis zur genauen Neutralisation, also bis die rothe Farbe eben in Blau übergeht. Aus der Anzahl der verbrauchten CC. der Lauge ersieht man, wie stark die Lauge verdünnt werden muss, um zur Normal-Kalilösung zu werden. Angenommen man habe 20 CC. der Normalsäure angewandt und zur Neutralisation derselben 15 CC. der Lauge verbraucht, so müssen 15 Vol. der Lauge durch Wasser auf 20 Vol. gebracht werden. Hat man die Verdünnung in diesem Verhältnisse in einem passenden graduirten Cylinder (Mischcylinder) ausgeführt, so macht man eine Probe mit 50 CC. der Normalsäure. Werden dann genau 50 CC. der Lauge zur Neutralisation verbraucht, so ist die Lauge nun richtige Normal-Kalilösung, im anderen Falle giebt man zu derselben noch etwas Wasser oder concentrirte Lauge, je nachdem sie sich zu stark oder zu schwach erwiesen hat; man stellt sie, wie man sagt, auf den richtigen Gehalt.

Die Normal-Kalilösung (oder Normal-Natronlösung) dient zur quantitativen Bestimmung der löslichen Säuren, wie die Normal-Kleesäurelösung zur quantitativen Bestimmung der alkalischen Basen und der Kohlensäure-Salze dient. Verwendet man zur Bestimmung eine Menge der Säure, oder säurehaltigen Flüssigkeit, welche $^1/_{10}$ Aeq. der Säure gleich ist, so zeigt jedes zur Neutralisation verbrauchte CC. der Normal-Kalilösung ein Procent der Säure an. Soll z. B. in einer käuflichen Essigsäure der Gehalt an Essigsäure ermittelt werden, so wägt man 51 Grm. (1 Aeq.) davon ab, verdünnt sie in der 500 CC.-Flasche bis zu 500 CC. und verwendet von der Flüssigkeit 50 CC., nämlich den zehnten Theil. Werden 40 CC. der Normal-Kalilösung zur Neutralisation erfordert, so enthält die Säure 40 Proc. wasserfreie Essigsäure. Oder man wägt $\frac{51}{2} = 25{,}5$ Grm. der zu prüfenden Säure ab, verdünnt zu 250 CC. und nimmt ebenfalls 50 CC. Allgemein: Es zeigt 1 CC. der Normal-Kalilösung 0,051 Grm. Essigsäure an.

Ist das specifische Gewicht der zu prüfenden Säure ermittelt oder bekannt, so kann das lästige Abwägen derselben umgangen werden. Man

pipettirt dann z. B. 5 CC. der Säure ab und berechnet das Gewicht in Grammen durch Multiplication von 5 mit dem specifischen Gewichte der Säure. Angenommen, die Säure habe das specifische Gewicht 1,060, so sind die 5 CC. Säure 5 . 1,060 = 5,3 Grm. Säure. Werden nun zum Neutralisiren der 5 CC. Säure 41,6 CC. der Normal-Kalilösung verbraucht, so enthalten die 5,3 Grm. der käuflichen Säure 41,6 . 0,051 = 2,12 Grm. Essigsäure. Der Procentgehalt der Essigsäure ist also 40, denn 5,3 : 2,12 = 100 : 40. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass diese Art und Weise, das Gewicht zu bestimmen, nämlich durch Multiplication des Volumens mit dem specifischen Gewichte, nicht allein für Essigsäure gilt, sondern auch in vielen anderen Fällen anwendbar ist.

Mittelst der Normal-Kalilösung (oder Normal-Natronlösung) lässt sich nun auch leicht aus jeder löslichen Säure eine Normal-Säurelösung darstellen, z. B. eine Normal-Schwefelsäurelösung, die man in der Praxis häufiger benutzt, als die Normal-Kleesäurelösung, weil die Schwefelsäure billiger ist als die Kleesäure. Verdünnt man z. B. 1 Theil englischer Schwefelsäure mit $17^1/_2$ Theilen Wasser (z. B. 1 Pfund Säure mit $17^1/_2$ Pfd. Wasser), so hat man eine verdünnte Säure, die etwas stärker ist, als eine Normalsäure. Neutralisirt man aus einer Bürette 20 CC. Normal-Kalilösung mit dieser verdünnten Säure und verbraucht man davon 18 CC., so müssen 18 Vol. der Säure bis zu 20 Vol. verdünnt werden, um die Normal-Schwefelsäurelösung zu geben. Auch hier wird dann begreiflich, nach vollzogener Verdünnung, controlirt, ob genau gleiche Volumina der Normal-Kalilösung und der Säurelösung sich gegenseitig neutralisiren, eventuell wird die Säure genau gestellt (siehe oben).

Bei der alkalimetrischen Prüfung der kohlensauren Alkalien erschwert das Freiwerden von Kohlensäure die Erkennung des Neutralisationspunktes. Es ist dann am besten, von der alkalimetrischen Flüssigkeit, also von der Normalsäure, einen Ueberschuss anzuwenden, das heisst, ohne Weiteres so viel derselben in die heisse alkalische Flüssigkeit einfliessen zu lassen, dass diese lebhaft roth, also sauer wird, und nach dem Aufkochen, wobei die Kohlensäure vollständig entweicht, roth bleibt. Dann nimmt man die überschüssige Säure durch Normal-Kalilösung genau weg und zieht die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung von den verbrauchten Cubikcentimetern der Normal-Säurelösung ab. Man habe z. B. bei der Prüfung von 3,1 Grm. einer calcinirten Soda (= $^1/_{10}$ Aeq. Natron) 54 CC. Normalsäure nöthig gehabt, um eine nach dem Erhitzen hellrothe saure Flüssigkeit zu erhalten, und es seien 2 CC. Normal-Kalilösung erforderlich gewesen, um die rothe Farbe eben wieder in Blau überzuführen, so ist der Natrongehalt der Soda 54 — 2 = 52 Proc. Man nennt das Wegnehmen eines Ueberschusses des maassanalytischen Reagens das Zurücktitriren, es findet auch in anderen Fällen mit grossem Vortheile Anwendung, nicht allein bei der alkalimetrischen Bestimmung der kohlensauren Alkalien [1]).

Das in der Natur vorkommende Wasser. — Da das Wasser

[1]) Ueber Maassanalyse: Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode; über Analyse im Allgemeinen: Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse und Anleitung zur quantitativen Analyse; H. Rose, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie; Rivot, Handbuch der analytischen Mineralchemie, übersetzt von A. Remelé. Anleitungen für Anfänger giebt es in Menge.

ein Lösungsmittel für sehr viele Körper ist, so kann begreiflich das natürliche Wasser so gut wie nie vollkommen reines Wasser sein, sondern muss von den löslichen Körpern enthalten, mit denen es in Berührung stand. Man pflegt nach dem Vorkommen, den wesentlichen Bestandtheilen und der Verwendung zu unterscheiden: Regenwasser, Brunnenwasser, Quellwasser, Flusswasser, Mineralwasser, Soolwasser, Meerwasser.

In dem Regenwasser, aus dem Wasserdampfe der Luft verdichtetem Wasser, finden sich die Bestandtheile der Luft und des in der Luft vorhandenen Staubes. Es enthält zunächst geringe Mengen, nicht über $^1/_{100}$ seines Volumens, von den Gasen der Luft, nämlich Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Kohlensäuregas. Wie viel von den Gasen vorkommt, ist vorzüglich von der Temperatur abhängig. Stickstoffgas und Sauerstoffgas stehen in dem Verhältnisse zu einander, in welchem sie von Wasser gelöst werden, das heisst die Luft des Regenwassers enthält bis 34 Volumen-Procent Sauerstoffgas (Seite 247); der Gehalt an Kohlensäuregas beträgt bis etwa 2,5 Vol. in 100 Vol. der Luft des Wassers. Ferner enthält das Regenwasser, und zwar vorzugsweise das zuerst fallende, die Ammonverbindungen der Luft, nämlich kohlensaures, salpetrigsaures und salpetersaures Ammon. Auch die löslichen und unlöslichen Bestandtheile des organischen und anorganischen Staubes der Luft müssen sich vorzüglich in dem erst fallenden Regenwasser finden. Man hat Chlornatrium, Kalksalze, Magnesiasalze nachgewiesen. Der organische Staub besteht zum Theil aus Organismen, und Keimen, Sporen derselben; daher kommt es, dass das Regenwasser, wenn es bei höherer Temperatur der Luft stehen bleibt, übelriechend wird, in Fäulniss übergeht, wie man sagt, indem sich darin Organismen, wie Conferven, Infusorien, ausserordentlich vermehren und entwickeln. Es ist überflüssig zu sagen, dass das von Dächern abfliessende Wasser anfangs mit Staub sehr beladen sein kann, und dass durch örtliche Verhältnisse, z. B. durch Vulcane, durch Hüttenwerke, durch Fabriken, Stoffe in die Atmosphäre und das Regenwasser gelangen können, welche nicht allgemein vorkommen, so schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure. — Schneewasser gleicht im Allgemeinen dem Regenwasser, aus leicht ersichtlichen Gründen.

Das atmosphärische Wasser (Regenwasser, Schneewasser, Thau), welches in die lockere Erdschicht sickert, und das aus Flüssen und Bächen in das benachbarte Erdreich eindringende Wasser sammelt sich meist schon in geringer Tiefe über den für Wasser undurchdringlichen Erdschichten und Gesteinsschichten an, am häufigsten über einer Thonlage. Wird nun in die obere Erdschicht ein Schacht gegraben, so zieht sich das Wasser von allen Seiten in denselben und es entsteht ein Brunnen. Es ist klar, dass die Beschaffenheit des Brunnenwassers abhängig sein muss von der Beschaffenheit des Erdreichs, in welchem der Brunnen gegraben ist, denn das durch die Erde sickernde Wasser nimmt begreiflich von den löslichen Bestandtheilen der Erde auf. Schon Plinius sagt: *Tales sunt aquae, qualis terra per quam fluunt.*

In der oberen lockeren Erdschicht findet sich Kohlensäuregas in reichlicher Menge, herrührend, in der Regel wenigstens, vom Verwesen der abgestorbenen Vegetation, des sogenannten Humus. Das Wasser, welches durch diese Erdschicht sickert, nimmt das Gas auf und daher kommt der

reichliche Gehalt des Brunnenwassers an Kohlensäuregas, dem es den erfrischenden Geschmack verdankt. Bisweilen sammelt sich bekanntlich in Brunnen über dem Wasser so viel Kohlensäure an, dass das Hinabsteigen lebensgefährlich wird [1]).

Kohlensäurehaltiges Wasser ist ein Lösungsmittel für manche Verbindungen, auf welche reines Wasser nicht lösend wirkt; es löst z. B. kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaures Manganoxydul und Eisenoxydul, indem es diese unlöslichen neutralen Kohlensäure-Salze in lösliche zweifach-saure Salze verwandelt; es löst phosphorsauren Kalk und wirkt sogar zersetzend auf fein zertheilte Kieselsäure-Verbindungen.

Steht ein Brunnen in einer Erdschicht, aus welcher Wasser nichts, oder doch nur wenig zu lösen vermag, so wird das Wasser von Erdbestandtheilen frei oder fast frei sein. In manchen Gegenden ist das Brunnenwasser fast so frei davon wie Regenwasser. Steht dagegen ein Brunnen in einer Erdschicht, aus welcher das Wasser, für sich oder durch Vermittelung der Kohlensäure, Erdbestandtheile aufzulösen vermag, so enthält es mehr oder weniger von diesen. Die am häufigsten und in verhältnissmässig reichlichster Menge vorkommenden Stoffe sind: kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk (Gyps), schwefelsaure Magnesia oder Chlormagnesium, Chlornatrium (Kochsalz). Dass das Brunnenwasser von manchen in dem Boden vorkommenden löslichen Verbindungen nichts, oder doch nur Spuren enthält, hat in dem Absorptionsvermögen der lockeren Erde für diese Verbindungen seinen Grund. Daher kommt es z. B., dass sich in dem Brunnenwasser nur sehr geringe Mengen organischer Substanzen finden. Nimmt auch das auf die Erde fallende Wasser aus der obersten, humushaltigen Erdschicht so viel organische Substanzen auf, dass es gelblich gefärbt wird, beim Einsickern in die Tiefe werden ihm diese durch die Erde entzogen; die lockere Erde wirkt nicht allein mechanisch als Filtrirschicht, sie wirkt auch chemisch als Reinigungsschicht.

Was von dem Brunnenwasser gesagt wurde, gilt auch von dem Quellwasser, denn der Ursprung des Quellwassers ist gleich dem des Brunnenwassers. Wird das auf eine Höhe fallende oder niedergeschlagene atmosphärische Wasser, welches in die Erde sickert, durch eine für Wasser undurchdringliche Schicht aufgehalten, so sucht es sich seitwärts einen Ausweg, es fliesst am Abhange der Höhe über der undurchdringlichen Schicht als Quelle ab. Natürlich ist deshalb die Beschaffenheit des Quellwassers abhängig von der Beschaffenheit der Erde, aus welcher die Quelle hervorkommt. Es kann von Erdbestandtheilen ganz freie aber auch daran sehr reiche Quellwasser geben. Mit Bäumen und einer starken Humusschicht bedeckte Kalkgebirge (z. B. der Elm bei Braunschweig) liefern ein mit zweifach-kohlensaurem Kalk ganz beladenes Quellwasser, während Granit-

[1]) In der vorigen Auflage sagte ich, es würde interessant sein, die Luft der porösen Erdschicht in einer Tiefe von 10 bis 40 Fuss zu untersuchen, weil eben der Kohlensäuregehalt des Brunnenwassers auf hier reichlich vorhandenes Kohlensäuregas deute. Ich führte an, dass der Brunnen, welcher mir das Trinkwasser liefert, nach starkem Regen fades, kohlensäurearmes Wasser giebt, dass aber schon nach zwei Tagen das Wasser die gewöhnliche Menge von Kohlensäure enthält. Die Untersuchung ist seitdem durch Boussingault und Levy ausgeführt und der bedeutende Gehalt an Kohlensäuregas in der oberen Erdschicht, wo organische Stoffe verwesen, nachgewiesen worden.

gebirge (z. B. das Brockengebirge) oder Sandsteingebirge an Erdbestandtheilen arme Quellen und Wässer haben.

Die Temperatur des Brunnenwassers, auch meist der Quellwasser, ist im Allgemeinen die mittlere Erdtemperatur der Gegend, das heisst die Temperatur der Erdschicht, auf welche der Temperaturwechsel der Luft keinen Einfluss hat.

Gelangt das im Innern der Anhöhen und Berge herabfliessende Wasser unter die aufgeschwemmten Schichten der Thäler und Ebenen und findet sich in diesen Schichten eine für Wasser undurchdringliche Schicht, z. B. Gesteinsschicht oder Thonschicht, so verhindert diese das Aufsteigen des Wassers an die Oberfläche, selbst wenn fortwährend das in Spalten und Höhlungen von den Bergen nachfliessende Wasser auf das angesammelte Wasser einen Druck ausübt. Durchbohrt man aber diese für Wasser undurchdringliche Schicht, so wird nach dem Gesetze der communicirenden Röhren das unterhalb derselben befindliche Wasser aus dem Bohrloche getrieben und es entsteht ein artesischer Brunnen (erbohrter Brunnen, erbohrte Quelle).

Kalksalze und Magnesiasalze, gewöhnlich zweifach-kohlensaurer Kalk und schwefelsaurer Kalk, ertheilen dem Brunnenwasser und Quellwasser die Eigenschaft, welche man die Härte des Wassers nennt, sie machen das Wasser hart. Ein Wasser, welches wenig von den fraglichen Salzen enthält, wird weich genannt. Hartes Wasser eignet sich nicht zum Waschen, giebt keinen Seifenschaum, weil die vorhandenen Erdsalze die Seife zersetzen; es trübt sich auf Zusatz einer Lösung von Seife in Weingeist, und zwar mehr oder weniger stark, je nachdem es mehr oder weniger hart ist. Hartes Wasser wird beim Kochen trübe, indem mit der vorhandenen freien Kohlensäure auch die Hälfte der Kohlensäure des zweifach-kohlensauren Kalks weggeht, was die Ausscheidung von unlöslichem neutralen kohlensauren Kalk zur Folge hat. Auch schon beim Stehen des Wassers an der Luft findet das Entweichen der Kohlensäure und die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk statt; daher schmeckt gestandenes Brunnenwasser fade, wegen des geringen Gehaltes an Kohlensäure, und daher entsteht in den Wasser-Caraffen ein das Glas trübender Ueberzug von kohlensaurem Kalk, der sich durch Essig, durch verdünnte Salzsäure, oder durch Abbrennen von Schwefel in den Flaschen, nämlich durch schweflige Säure, entfernen lässt [1]). Durch Aufkochen oder Stehenlassen wird also hartes Wasser weicher.

Beim Einkochen, Eindampfen des harten Wassers bildet sich in den Kochgefässen, so in den Wasserkesseln der Küchen und in den Dampfkesseln, eine feste krystallinische Ablagerung, der Kesselstein (fälschlich Salpeter genannt), welcher nach längerer Zeit die Kesselwand als dicke Kruste überzieht. Die Bildung von Kesselstein wird vorzüglich durch schwefelsauren Kalk veranlasst, indem sich dieser ausscheidet, in dem Maasse, als

[1]) Essig oder verdünnte Salzsäure vermögen allerdings in vielen Fällen den brennenden Schwefel zu ersetzen, aber nicht immer, nicht dann wenn das Wasser kohlensaures Manganoxydul enthält. Dies giebt nämlich Veranlassung zur Ausscheidung von Manganoxyd, das nach dem Ausspühlen der Flaschen mit Essig in braunen Punkten zurückbleibt. Durch Abbrennen von Schwefelfaden oder Schwefelhölzern in den Flaschen entfernt man sie leicht; die schweflige Säure giebt damit leichtlösliches schwefelsaures Manganoxydul.

das Wasser, das Lösungsmittel, verdampft. Der schwefelsaure Kalk ist nämlich ein wenig lösliches Salz. Begreiflich wird zugleich auch der kohlensaure Kalk ausgeschieden und geht in die Incrustation ein, aber kohlensaurer Kalk allein giebt unter gewöhnlichen Umständen keinen festen Kesselstein, bleibt pulverig, schlammig.

In hartem Wasser kochen sich Hülsenfrüchte nicht weich, vermuthlich weil die sich ausscheidenden Kalksalze die Hülse incrustiren.

Man sollte meinen, das Flusswasser müsse in seiner Beschaffenheit mit dem Quellwasser übereinstimmen, da die Flüsse aus Quellen entstehen. Dem ist aber nicht so; selbst wenn das Quellwasser sehr hart ist, zeigt sich das fliessende Wasser, das Wasser der Bäche und Flüsse, welche von den Quellen gespeist werden, mehr oder weniger weich. Wie nämlich aus hartem Wasser beim Stehen in den Wasserflaschen kohlensaurer Kalk sich ausscheidet, in Folge des Entweichens von Kohlensäure, so scheidet sich aus demselben auch beim Fliessen im Flussbette kohlensaurer Kalk aus. Deshalb erscheint Flusswasser fade, wie gestandenes Wasser. In der Nähe der Quelle kann begreiflich das fliessende Wasser noch hart sein, aber je weiter es sich von der Quelle entfernt, je länger es fliesst, desto mehr verliert es an kohlensaurem Kalk, desto weicher wird es. Den Bächen aus harten Quellen mischen sich später häufig Bäche aus weichen Quellen bei, was ebenfalls die Härte des Flusswassers vermindert, namentlich den Gehalt an schwefelsaurem Kalk herabbringt. Die Quellen des schon erwähnten Muschelkalk-Höhenzugs, des Elms, haben bisweilen ein mit zweifach-kohlensaurem Kalk so beladenes Wasser, dass das Wasser Pflanzen und andere Gegenstände (Mühlenräder) mit einer Incrustation von kohlensaurem Kalk überzieht und zur Bildung von Kalksinter (Duckstein, Tuffstein) Veranlassung gibt, aber je mehr sich die Bäche und die daraus entstehenden Flüsse vom Elme entfernen, desto weicher wird das Wasser derselben.

Mineralwässer nennt man im Allgemeinen Wässer, welche wegen gewisser Bestandtheile zu Heilzwecken benutzt werden. Sie enthalten ihre Bestandtheile aus der Erde, auf ähnliche Weise, wie die Quellwasser und Brunnenwasser. Kommen sie aus bedeutender Tiefe oder von vulcanischen Heerden, so haben sie eine höhere Temperatur als die mittlere Temperatur der Gegend; sie heissen, wenn die Temperatur erheblich höher ist, Thermen oder Thermalwässer (Karlsbad 74° C., Wiesbaden 70°, Barèges 50°, Teplitz 49°, Bath 47°, Vichy 45° C.). Man erinnere sich, dass die Temperatur der Erde, unterhalb der Erdschicht, auf welche die Temperatur der Luft nicht mehr einwirkt, für jede 100 Fuss Tiefe um ohngefähr 1° C. zunimmt. Das Wasser tiefer artesischer Brunnen kann daher auch schon Thermalwasser sein. So liefert der 1750 Rheinl. Fuss tiefe artesische Brunnen von St. Grenelle in Paris ein Wasser von 27° C., das 2219 Fuss tiefe Bohrloch zu Rehme ein Wasser (Salzsoole) von 33° C.

Entstehen die Mineralwässer da, wo im Innern der Erde Kohlensäuregas in reichlicher Menge vorhanden ist oder sich entwickelt, so absorbiren sie eine der Tiefe und dem dadurch bedingten Drucke entsprechende Menge dieses Gases. Beim Aufsteigen, bei der Verminderung des Druckes, sind sie nicht im Stande, das absorbirte Gas zurückzuhalten, an der Oberfläche der Erde dringt mit dem Wasser Kohlensäuregas hervor, die Wasser perlen, moussiren. Das kohlensäurereiche Wasser veranlasst nun im Innern der Erde Zersetzungen der vorhandenen Gesteine, bei den Thermen unter

Mitwirkung der höheren Temperatur, und dadurch vorzüglich kommen die verschiedenen löslichen Bestandtheile in die Wässer.

Nach den Bestandtheilen, wegen der die Mineralwässer Anwendung erleiden, theilt man sie in Classen und Gruppen. **Säuerlinge** (Sauerbrunnen) nennt man kalte, durch grossen Gehalt an Kohlensäuregas ausgezeichnete Wässer, welche nur geringe Mengen von Salzen, so Chlornatrium (Kochsalz) und kohlensaures Natron enthalten. Sie werden vielfach als Luxus-Trinkwasser benutzt (Selters). — Die **alkalischen Wässer** (Natronwässer) enthalten kohlensaures Natron als überwiegenden Bestandtheil, neben anderen Salzen, wie Kochsalz, schwefelsaures Natron (Glaubersalz) u. s. w. Sie sind oft reich an Kohlensäure, bald kalt, bald warm (Bilin, Ems). — In den **salinischen Wässern** fehlt das kohlensaure Natron, oder tritt dasselbe doch gegen die anderen Salze sehr zurück. Nach dem in grösster Menge vorhandenen Salze unterscheidet man davon: **Glaubersalzwässer** (Marienbad, Eger); **Kochsalzwässer** (Kissingen, Wiesbaden); **Bitterwässer**, worin Bittersalz, das ist schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium, Glaubersalz, Kochsalz (Püllna, Seidschütz, Friedrichshall). — Die **alkalisch-salinischen Wässer** enthalten gleichwerthig kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, Kochsalz u. s. w. (Karlsbad, Teplitz). — In den **Stahlwässern** (Eisenwässern) macht kohlensaures Eisenoxydul den wesentlichsten Bestandtheil aus; sie enthalten davon im Pfunde selten mehr als einen halben Gran (Pyrmont, Driburg, Spaa). — Die **Schwefelwässer** sind durch den, immer geringen, Gehalt an Schwefelwasserstoff ausgezeichnet, neben welchem bisweilen alkalische Sulfurete vorkommen; man erkennt diese Wässer an dem Geruche nach faulen Eiern (Nenndorf, Eilsen, Aachen, Burtscheid). — **Indifferente Mineralwässer** nennt man warme oder heisse Wässer, deren Gehalt an gelösten Bestandtheilen nur unbedeutend ist, die man nur wegen der hohen Temperatur als Heilmittel anwendet (Pfäfers 44° C., Gastein 35° C.).

Die an Kochsalz reichen Wässer, aus denen man das Kochsalz gewinnt, führen speciell den Namen **Salzsoolen**. In manchen Salzsoolen sind die Chlorverbindungen von beachtenswerthen Mengen von Bromverbindungen begleitet; auch Jodverbindungen kommen vor. Das **Meerwasser** kann als ein Soolwasser betrachtet werden; es enthält ohngefähr 3,5 Procent Salze, von denen Kochsalz den grössten Theil ausmacht, nämlich etwa 2,7 Procent. Seine Zusammensetzung ist interessant, weil das Meer die grosse Niederlage aller löslichen Substanzen der Erde wird (siehe bei Chlornatrium). Das Wasser mancher Landseen ist bisweilen ebenfalls reich an Salzen, an Kochsalz, Glaubersalz, kohlensaurem Natron u. s. w. In vulcanischen Gewässern kommen wohl freie Schwefelsäure und Salzsäure vor; das Wasser der aus den Suffionen entstehenden Lagunen in einer Gegend Toskanas enthält Borsäure. In Grubenwässern können sich Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun finden. Es gilt eben, was oben gesagt ist, die Beschaffenheit der Wässer hängt von der Beschaffenheit des Erdreichs ab, durch welches sie fliessen [1]). Im weitesten Sinne des Wortes sind alle Wässer **Mineralwässer**, mit Ausnahme des Regenwassers.

[1]) Aus diesem Grunde können die Wässer ganze Sammlungen von Salzen enthalten; in der obigen Eintheilung der Wässer sind nur die charakteristischen Bestandtheile aufgeführt. Mit den Spuren mancher Bestandtheile wird bei den Mineralwässern viel Schwindel getrieben; ist z. B. ein Gedanke von Lithion oder Bor-

Quellwasser, Brunnenwasser und Flusswasser (fliessendes Wasser) sind die Wässer, welche als Trinkwasser und zur Verwendung im Haushalte, sowie in den Gewerben und Fabriken dienen; die Kenntniss der Beschaffenheit derselben ist deshalb von grösster Wichtigkeit. In einigen wasserarmen Gegenden kommt dazu das in den Cisternen gesammelte Regenwasser, während bei uns Regenwasser nur für wenige Zwecke verwandt wird. Das Wasser der Teiche und süssen Landseen schliesst sich an das fliessende Wasser an.

Bei Beurtheilung der Beschaffenheit dieser Wässer, welche man gemeinschaftlich mit dem Namen der süssen Wässer umfasst, im Gegensatz zu Meerwasser, Salzwasser, kommen in Betracht die Härte, die Temperatur und die Reinheit. Unter Härte des Wassers versteht man, wie oben gesagt, den Gehalt an Kalksalzen und Magnesiasalzen. Quellwasser und Brunnenwasser können weiches Wasser sein, können aber auch sehr hart sein; fliessendes Wasser (auch Teichwasser und das Wasser süsser Landseen) ist fast immer weiches Wasser, besonders das Wasser der grösseren Flüsse; Regenwasser ist selbstverständlich stets sehr weich.

Es ist nicht gleichgültig, ob die Härte eines Wassers allein oder doch vorzüglich von seinem Gehalte an kohlensaurem Kalk (oder Magnesia) herrührt, oder ob sie zum grossen Theile auf Rechnung eines Gehaltes an schwefelsaurem Kalk, resp. an anderen Kalksalzen oder Magnesiasalzen kommt. Im ersteren Falle wird das Wasser beim Stehen oder Aufkochen weich, im letzteren Falle bleibt es dann hart und um so härter, je mehr die Härte durch schwefelsauren Kalk u. s. w. bedingt ist.

Die Temperatur des Brunnenwassers und Quellwassers ist, wie ebenfalls schon oben gesagt wurde, die mittlere Temperatur der Gegend, die Temperatur der Keller. Die Temperatur des fliessenden Wassers unterliegt sehr bedeutenden, von der Temperatur der Luft abhängenden Verschiedenheiten, ist im Winter sehr niedrig, im Sommer sehr hoch.

Unter reinem Wasser hat man Wasser zu verstehen, das nichts Anderes enthält, als was es seiner Natur nach enthalten muss; unreines Wasser ist Wasser, worin sich fremdartige, nicht hineingehörende Stoffe finden. Hartes und weiches Wasser können rein und unrein sein. Nach Regen ist fliessendes Wasser fast immer von aufgeschlämmtem thonigen Staube getrübt, also unrein. Das Wasser der Bäche und kleineren Flüsse enthält oft organische Stoffe, die durch das Laub der Bäume, durch Flachsrotten u. s. w. hineingekommen sind. Durch Abgänge von Fabriken, von Gerbereien, Schlächtereien, Färbereien, durch die Abzüge aus grossen Städten wird fliessendes Wasser oft sehr verunreinigt. Steht ein Brunnen in der Nähe einer Düngerstätte, so kann das Wasser dadurch unrein werden.

Als gutes Trinkwasser ist ein Wasser zu betrachten, das klar, farblos, rein, kühl ist, Luft (Sauerstoffgas und Stickstoffgas) und Kohlensäuregas in nicht zu geringer Menge, etwas zweifach-kohlensauren Kalk und Kochsalz enthält; also im Allgemeinen ein von kohlensaurem Kalke und etwas kohlensaurer Magnesia mässig hartes Wasser, das hinreichend kühl, lufthaltig und kohlensäurehaltig ist, um erfrischend zu sein. Die Meinung,

säure gefunden, so wird dies als wichtiges Ereigniss ausposaunt. Ueber die Zusammensetzung der Mineralwässer siehe Handwörterbuch der Chemie, Artikel Mineralwässer. Ueber Wässer im Allgemeinen: Ludwig, die natürlichen Wässer, Erlangen 1862. Lersch, Hydrochemie, Berlin 1864.

das weichste Wasser sei das beste Trinkwasser, ist eine unrichtige; der kohlensaure Kalk des Trinkwassers hat eine physiologische Bedeutung, indem er zur Bildung der Knochen dienen kann. Boussingault fand bei Versuchen an Schweinen, dass der kohlensaure Kalk des Trinkwassers im Körper zurückgehalten wird. Andere Kalksalze und Magnesiasalze, namentlich schwefelsaurer Kalk (Gyps), erhöhen die Güte des Trinkwassers nicht, beeinträchtigen sie vielmehr, wenn sie reichlich vorkommen. Bei Mangel an geeignetem Wasser werden indess Wässer, welche namhafte Mengen von Gyps und anderen Salzen enthalten, als Trinkwasser benutzt, selbst Wässer, welche den Charakter von sehr schwachen Kochsalzwässern haben.

Gutes Trinkwasser soll im Liter etwa 8 CC. Sauerstoffgas und 17 CC. Stickstoffgas enthalten. Im Flusswasser kommen 6 bis 9 CC. Sauerstoffgas und 13 bis 20 CC. Stickstoffgas vor. Quellwasser und Brunnenwasser sind ärmer an Sauerstoffgas, tauschen aber beim Stehen an der Luft einen Theil des Stickstoffs gegen Sauerstoff aus. Ueber den Gehalt an Kohlensäure lässt sich Allgemeines kaum sagen, da derselbe sehr von dem Gehalte an Zweifach-Kohlensäuresalzen abhängig ist. Man pflegt nämlich nicht allein das Kohlensäuregas als freie Kohlensäure anzuführen, sondern auch den Theil der Kohlensäure, durch welchen die neutralen Kohlensäuresalze (z. B. der kohlensaure Kalk) in zweifach-saure verwandelt sind, pflegt also für freie Kohlensäure alle Kohlensäure zu nehmen, welche beim Erhitzen des Wassers weggeht. Quellwasser und Brunnenwasser sind fast immer reicher an Kohlensäure als Flusswasser, entlassen aber beim Stehen an der Luft einen Theil der Kohlensäure (Seite 274).

Begreiflich muss die Menge der Gase, welche ein Wasser enthält, sehr abhängig sein von der Temperatur und von dem Drucke der Atmosphäre. Das Wasser hochliegender Gebirgsseen ist so arm an Luft, dass Fische darin nicht leben können (Seite 246). Es verdient bemerkt zu werden, dass Wasser, welches arm an Gasen oder ganz frei davon ist, wie gekochtes Wasser und destillirtes Wasser, ausserordentlich schnell Sauerstoffgas, Stickstoffgas und Kohlensäuregas aus der Luft aufnimmt, aërirt wird, wie man sagt. Wasser, das wegen geringen Gehaltes an Luft oder Mangels an Luft zum Trinkwasser ungeeignet ist, wird deshalb geeignet dazu, wenn man es aërirt, auf passende Weise mit Luft in Berührung bringt, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass Temperatur und Luftdruck hinreichende Aërirung gestatten.

Die Menge der festen Bestandtheile beträgt in gutem Trinkwasser im Liter 100 bis 300 Milligramm, davon die Hälfte oder mehr kohlensaurer Kalk. Bei einem Gehalte unter 100 Milligramm nähern sich die Wässer dem destillirten Wasser (so Regenwasser); ein Gehalt von über 300 Milligramm macht die Wässer sehr hart, wenn Kalksalze oder Magnesiasalze die wesentlichen Bestandtheile sind. Wie ausserordentlich verschieden das Flusswasser, Quellwasser und Brunnenwasser in Rücksicht auf Menge und Natur der festen Bestandtheile sein kann, ergiebt sich aus Früherem. Die Menge ist überdies bedeutenden Schwankungen unterworfen, je nachdem es viel geregnet hat oder Trockenheit herrschte, und bei dem Flusswasser wird auch die Natur der Bestandtheile im Laufe des Flusses sehr geändert, wenn der Fluss andere Flüsse oder Bäche aufnimmt, durch grosse Städte geht u. s. w. Im Wasser des Rheins bei Basel fand Pagenstecher im Liter 170 Milligrm. feste Bestandtheile, davon 128 kohlensauren Kalk, 12

kohlensaure Magnesia, 15 schwefelsauren Kalk. Bei Arnheim fand Gunning im Rheinwasser im Liter 159 Milligrm. feste Bestandtheile, davon 87 kohlensauren Kalk, 20 schwefelsauren Kalk, 18 Chlornatrium. Das Wasser der Seine enthält nach Deville, oberhalb Paris bei Bercy, im Liter 254 Milligrm. feste Bestandtheile, davon 166 kohlensauren Kalk, 120 schwefelsauren Kalk; bei der Pompe de Chaillot 432 Milligrm. feste Bestandtheile, davon 160 kohlensauren Kalk, 42 kohlensaure Magnesia, 39 schwefelsauren Kalk, 27 Schwefelsäure-Salze von Magnesia und Alkalien, 32 Chloride. Das Wasser eines fliessenden Brunnens [1]) in Augsburg enthält nach Röthe im Liter 283 Milligrm. feste Bestandtheile, davon 183 kohlensauren Kalk, 59 kohlensaure Magnesia, 16 schwefelsaure Magnesia; gewiss ein vortreffliches Trinkwasser. Das Wasser des Brunnens im *Jardin des plantes* zu Lyon enthält nach Bineau im Liter 1000 Milligrm. feste Bestandtheile, davon 280 kohlensauren Kalk, 170 schwefelsauren Kalk, 300 Chlorcalcium und Chlormagnesium, 120 Chlornatrium und Chlorkalium, 200 salpetersauren Kalk und salpetersaure Magnesia; Muster eines sehr harten, schlechten Wassers. Ein in Braunschweig als Trinkwasser sehr geschätztes Wasser enthält im Liter 396 Milligrm. kohlensauren Kalk, 230 Milligrm. Gyps, 368 Milligrm. Kochsalz; also ein sehr hartes Wasser.

Für die Verwendungen des Wassers zu technischen Zwecken ist im Allgemeinen ein weiches, reines Wasser das geeignetste. Es taugt am besten zum Ausziehen von Pflanzenstoffen, zum Speisen der Dampfkessel, zum Waschen. In einigen Fällen wird ein an kohlensaurem Kalke reicheres Wasser vorgezogen, so in den Färbereien für manche Farben, und bisweilen ist härteres Brunnenwasser oder Quellwasser, wegen seiner niederen Temperatur brauchbarer als weicheres, aber wärmeres Flusswasser, z. B. zu Kühlwasser im Sommer. Für manche Zwecke muss das Wasser nicht allein weich und rein, sondern auch möglichst rein von Alkalisalzen sein, welche bekanntlich das Wasser nicht hart machen. Wendet man z. B. in den Rübenzuckerfabriken zum Verdünnen oder Ausziehen des Rübenbreies ein an Kochsalz reicheres Wasser an, so geht dies Salz in die Zuckermasse ein und macht einen Theil des Zuckers unkrystallisirbar. Gekochtes hartes Wasser ist oft wie weiches Wasser zu benutzen.

Um die relative Brauchbarkeit eines Wassers für die eine oder andere Verwendung kennen zu lernen, hat man durchaus nicht immer nöthig, eine vollständige Analyse desselben auszuführen, oft geben einige wenige Versuche genügenden Aufschluss. Reines Wasser ist klar, farblos, geruchlos und von reinem Geschmacke. Aufgeschlämmte erdige Theile machen das Wasser trübe, gelbliche Färbung deutet auf organische Stoffe, widriger Geruch und Geschmack rühren von Fäulnissproducten organischer Stoffe her.

Lässt das Wasser beim Stehen oder Fliessen einen gelben Bodensatz (Ocher) fallen, so enthält es kohlensaures Eisenoxydul, so ist es eisenhaltig; es nimmt allmälig eine tintenartige Färbung an, wenn man ein Stück von einem Gallapfel hineinwirft.

[1]) Wenn man von Brunnenwasser redet, versteht man allerdings gewöhnlich das Wasser gegrabener Brunnen, der Pumpbrunnen. Die Röhrenbrunnen oder Laufbrunnen geben Quellwasser oder in Cisternen gesammeltes oder aus Flüssen gehobenes Wasser, deren Wasser kann also ganz verschieden von dem Wasser der Pumpbrunnen sein.

Seifenlösung (Lösung von Seife in schwachem Spiritus oder Seifenspiritus der Apotheken) belehrt über die Härte des Wassers; je stärker ein Wasser davon getrübt wird, desto härter ist es, desto mehr Kalksalze oder Magnesiasalze enthält es (siehe unten).

Wird das Wasser in einem Kochfläschchen gekocht, so trübt es sich um so mehr, je mehr es kohlensauren Kalk (und Magnesia) enthält. Trübt sich das erkaltete, von dem Bodensatze klar abgegossene oder filtrirte Wasser mit Seifenlösung, so kommen darin neben kohlensaurem Kalk andere Kalksalze oder Magnesiasalze vor, gewöhnlich schwefelsaurer Kalk. Aus dem Unterschiede der Stärke der Trübung, welche Seifenlösung in dem ungekochten und gekochten Wasser hervorbringt, kann man ersehen, wie viel von der Härte des Wassers auf kohlensauren Kalk (resp. Magnesia) kommt, wie viel auf schwefelsauren Kalk (resp. Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w.). Die von kohlensaurem Kalke herrührende Härte wird also durch Kochen beseitigt, die von schwefelsaurem Kalke u. s. w. herrührende nicht; es ist die bleibende Härte (siehe unten). Auch durch Sodalösung (Lösung von kohlensaurem Natron) wird die Härte des Wassers erkannt, je stärker ein Wasser davon getrübt wird, namentlich beim Erhitzen, desto härter ist es.

Macht man das Wasser durch einige Tropfen Salpetersäure sauer und fügt man dann eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so ergiebt sich aus der Stärke der eintretenden weissen Trübung oder Fällung (Chlorsilber) die Grösse des Gehalts an Chloriden, gewöhnlich Kochsalz. Ist die Fällung so stark, dass sie beim Umrühren sogleich zu käsigen Flocken zusammengeht, so ist das Wasser verhältnissmässig reich an Chloriden, stellt sich nur Trübung ein, so enthält das Wasser nur Spuren von Chloriden [1]).

Macht man das Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure sauer und setzt man dann eine Lösung von Chlorbarium hinzu, so giebt die Stärke der entstehenden weissen Trübung oder Fällung (schwefelsaurer Baryt) Aufschluss über den relativen Betrag des Gehaltes an Schwefelsäure-Salzen.

Fügt man dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser erst eine Lösung von oxalsaurem Kali und dann Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis es stark nach dieser riecht, so zeigt die Stärke der entstehenden weissen Trübung oder Fällung (oxalsaurer Kalk) den relativen Gehalt an Kalk an. Giesst man nach etwa 12 Stunden die Flüssigkeit von dem Niederschlage klar ab, oder filtrirt man sie ab, und giebt man ihr eine Lösung von phosphorsaurem Natron und noch Ammoniakflüssigkeit hinzu, so entsteht eine weisse Trübung oder ein weisser, krystallinisch werdender Niederschlag, wenn Magnesiasalze in dem Wasser vorhanden sind; die Stärke der Trübung oder Fällung lässt den relativen Betrag erkennen. Wiederholt man die Prüfung auf Kalk und Magnesia mit dem gekochten und filtrirten Wasser, so zeigt sich, ob viel oder wenig von dem Kalke und der Magnesia als Kohlensäure-Salze oder als andere Salze vorhanden sind.

Ist in dem gekochten Wasser reichlich Schwefelsäure und zugleich reichlich Kalk gefunden, so enthält das Wasser viel Gyps; ist reichlich

[1]) Hat man in einem Brunnenwasser reichlich Chlor gefunden, so erkundige man sich, ob nicht absichtlich Kochsalz in den Brunnen geworfen wurde; man glaubt nämlich schlechtes Wasser durch Kochsalz verbessern zu können.

Schwefelsäure und wenig Kalk nachgewiesen, so muss ein Theil der Schwefelsäure an Magnesia oder Natron gebunden sein. Werden dagegen wenig Schwefelsäure, reichlich Kalk oder Magnesia gefunden, so kommen Chlorcalcium und Chlormagnesium in dem Wasser vor; das Wasser wird dann starke Reaction auf Chloride geben. Gypsreiches Wasser wird beim Vermischen mit etwa dem gleichen Volumen 90procentigem Spiritus trübe; der Gyps scheidet sich nämlich dadurch aus. Wer durch Uebung gelernt hat, von der Stärke der Reactionen auf den Gehalt zu schliessen, aber auch nur der, ist im Stande, sehr bald über die Beschaffenheit eines Wassers genügende Auskunft zu geben. Ungeübte täuschen sich leicht über den Gehalt, $^1/_{10}$ Procent Kochsalz, also 1 Promille Kochsalz im Wasser, wird z. B. schon durch einen sehr starken Niederschlag angezeigt, den Silberlösung hervorbringt.

Ob ein Wasser neben kohlensaurem Kalk auch kohlensaures Alkali enthält, lässt sich nach Dupasquier auf folgende Weise erkennen. Man giebt zu dem Wasser etwas Campecheholz-Tinctur (weingeistiger Auszug aus Blauholz, aus Campecheholz); der Farbestoff des Holzes wird durch kohlensauren Kalk und kohlensaure Alkalien violett. Rührt die Färbung von dem Kalksalze her, so bringt Chlorcalciumlösung in dem Wasser keinen Niederschlag hervor, wohl aber entsteht ein solcher durch neutrale Kupfervitriollösung. Ist kohlensaures Alkali vorhanden, so entsteht ein Niederschlag durch die Chlorcalciumlösung.

Dampft man 100 bis 300 Grm. (CC.) des Wassers in einem gewogenen Schälchen (am besten von Platin) bei gelinder Wärme ein, trocknet man den Rückstand völlig aus und wägt man das Schälchen mit demselben, so erfährt man die Gesammtmenge der festen Bestandtheile des Wassers.

Rührt man etwas von dem Rückstande in einem Probirgläschen in reine concentrirte Schwefelsäure und giesst man vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol darauf, so zeigt sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine dunkle oder röthliche Zone, wenn Salpetersäure-Salze vorhanden sind (siehe bei Salpetersäure).

Erscheint der Rückstand vom Verdampfen gelblich oder bräunlich, so sind organische Stoffe vorhanden, vorausgesetzt, dass die Färbung nicht von Eisenocher herrührt; beim Erhitzen desselben in einer Glasröhre zeigt sich dann ein brenzlicher Geruch.

Wasser, das organische Substanzen in beachtenswerther Menge enthält (Seite 277), ist in grösseren Massen nicht farblos, sondern gelblich. Versetzt man dasselbe in einem Kochfläschchen mit einigen Tropfen Chlorgoldlösung und erhitzt man es dann zum Sieden, so färbt es sich violett oder bräunlich (Dupasquier). Giebt man zu demselben, nachdem es mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gelinde erwärmt ist, tropfenweise eine sehr verdünnte rothe Lösung von übermangansaurem Kali, so wird es dadurch nicht sogleich röthlich gefärbt, sondern es verschwindet die rothe Farbe der Lösung, in Folge der Zersetzung der Uebermangansäure durch die organischen Substanzen (siehe unten).

Clark hat zuerst empfohlen, den Betrag der Härte eines Wassers durch die Menge einer Seifenlösung von bestimmtem Gehalte zu ermitteln, welche das Wasser zu zersetzen vermag. — Giebt man zu einem harten Wasser, das ist zu einem Wasser, welches seifezersetzende Bestandtheile,

nämlich Kalksalze oder Magnesiasalze, enthält, nach und nach Seifenlösung, und schüttelt man, so entsteht nicht eher ein bleibender Schaum, als bis alle diese Salze zersetzt sind. Je härter also das Wasser ist, desto mehr Seifenlösung muss ihm zugegeben werden, um die leicht erkennbare Erscheinung hervorzurufen. Faisst und Knauss untersuchten, auf Fehling's Veranlassung, unter welchen Umständen das Verfahren zu sicheren Resultaten führt [1]). Es hat sich zunächst gezeigt, dass für Wasser über eine gewisse Härte, nämlich für Wasser, welches mehr als 12 Theile Kalk oder eine äquivalente Menge von Magnesia in 100,000 Theilen enthält (12 Milligrm. Kalk in 100 Grm., 120 Milligrm. Kalk im Liter), das Verfahren nicht unmittelbar anwendbar ist, weil sich dann schon vor der vollständigen Abscheidung der Erdalkalien ein häutiger Schaum bildet. Wässer von grösserem als dem angegebenen Kalkgehalte müssen also vor der Prüfung mindestens bis zu diesem Kalkgehalte mit destillirtem Wasser verdünnt werden. Es hat sich aber auch ferner gezeigt, dass selbst bei Wasser unter diesem Kalkgehalte die Menge der zur Bildung von bleibendem Schaume erforderlichen Seifenlösung nicht proportional ist dem Kalkgehalte, sondern dass kalkreicheres Wasser eine geringere Menge der Lösung für dieselbe Menge von Kalk erfordert als kalkärmeres. Es mussten deshalb die Mengen der Seifenlösung für den verschiedenen Kalkgehalt des Wassers durch directe Versuche ermittelt werden.

Zur Bereitung der Seifenlösung dient am besten eine reine, trockene, etwa 12 Proc. Wasser enthaltende Natronölseife, namentlich eine aus Oelsäure und kohlensaurem Natron bereitete Seife. 30 Grm. solcher Seife werden in 3 Liter Spiritus von 90° Tr. gelöst. Die durch Absetzen geklärte und dann filtrirte Lösung hält sich unverändert, während eine Lösung von Talgseife allmälig Zersetzung erleidet, indem sich daraus ein saures Salz ausscheidet. Für den Gebrauch wird die Lösung verdünnt; man giebt zu 200 Grm. derselben erst 150 Grm. Wasser und dann 130 Grm. Spiritus von 56° Tr. Die verdünnte Lösung darf nicht in zu grossen Mengen vorräthig gehalten werden.

Um die Seifenlösung zu titriren, zu stellen, wird eine Lösung von Chlorcalcium bereitet, welche in 100 Grm. (100 CC.) genau 12 Milligrm. Kalk enthält. Man löst 214 Milligrm. (0,214 Grm.) reinen trockenen kohlensauren Kalk (z. B. Kalkspath), entsprechend 120 Milligrm. (0,120 Grm.) Kalk, in Salzsäure, verdampft die Lösung vorsichtig zur Trockne, nämlich bis alle freie Salzsäure entfernt ist, und löst den Rückstand zu 1 Liter. Man pipettirt 100 CC. dieser Lösung in ein etwa dreimal so viel fassendes Glas mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, und lässt aus einer Maassröhre (der Mohr'schen Quetschhahn-Bürette) nach und nach von der Seifenlösung zufliessen, bis nach tüchtigem Schütteln ein dichter, etwa $^1/_2$ Centimeter hoher Schaum wenigstens 5 Minuten lang stehen bleibt. Nach den verbrauchten Cubikcentimetern der Seifenlösung wird diese nun so gestellt, dass 45 CC. derselben in der 12 Milligrm. Kalk enthaltenden Kalklösung die charakteristische Schaumbildung veranlassen. Wären also z. B. nur 40 CC. der Seifenlösung verbraucht worden, so müssten 4 Vol. derselben bis zu 4,5 Vol. verdünnt werden. Hätte man mehr als 45 CC. verbraucht, so müsste man concentrirte Lösung zusetzen und den Versuch mit der

[1]) Chemisches Centralblatt 1852, Seite 513.

concentrirten Lösung wiederholen. Es versteht sich von selbst, dass nach dem Stellen der Seifenlösung durch einen Versuch angefragt wird, ob wirklich 45 CC. derselben in 100 CC. der Kalklösung den bleibenden Schaum eben entstehen lassen.

Ob ein Wasser im unverdünnten Zustande für die Prüfung zu hart ist, giebt eine einfache Probe zu erkennen. Bei zu hartem Wasser scheidet sich auf Zusatz von etwas Seifenlösung die Kalkseife in Flocken aus; ist das Wasser nicht zu hart für die unmittelbare Prüfung, so wird es auf Zusatz von Seifenlösung gleichmässig opalisirend. In jenem Falle bildet sich, wie schon oben gesagt, schon vor der vollständigen Ausfällung der Erdalkalien ein grossblasiger, häutiger Schaum; in diesem Falle entsteht ein dichter, kleinblasiger Schaum nicht früher, als bis die Fällung beendet ist.

Von wenig hartem Wasser pipettirt man also 100 CC. in die oben erwähnte Flasche mit eingeriebenem Stöpsel ab; von härterem Wasser bringt man nur 50 CC. in die Flasche und verdünnt sie darin bis 100 CC. (die Flasche hat zweckmässig dazu eine Marke); von sehr hartem Wasser nimmt man nur 20 CC. mit der Pipette und verdünnt sie bis zur Marke. Die Menge des Wassers in der Flasche muss nämlich stets 100 CC. betragen. Die Prüfung wird nun ausgeführt, wie es vorhin für die Kalklösung angegeben ist. Man lässt von der Seifenlösung aus der Bürette in das Wasser nach und nach so viel einfliessen, nach jedesmaligem Einfliessen schüttelnd, bis der enstehende Schaum wenigstens 5 Minuten sich erhält. Anfangs verschwindet der Schaum sogleich, der Punkt, wenn man mit dem Zusetzen der Seifenlösung aufzuhören hat, ist mit aller Sicherheit zu erkennen.

Die folgende, von Faisst und Knauss nach directen Versuchen entworfene Tabelle giebt die Milligrammen Kalk an, welche durch die verbrauchten CC. der Seifenlösung angezeigt werden.

Seifenlösung. in CC.	Kalk. in Milligrm.	Seifenlösung. in CC.	Kalk. in Milligrm.
1,4	0,0	24,4	6,0
3,4	0,5	26,2	6,5
5,4	1,0	28,0	7,0
7,4	1,5	29,8	7,5
9,4	2,0	31,6	8,0
11,3	2,5	33,3	8,5
13,2	3,0	35,0	9,0
15,1	3,5	36,7	9,5
17,0	4,0	38,4	10,0
18,8	4,5	40,1	10,5
20,9	5,0	41,8	11,0
22,6	5,5	43,4	11,5
		45,0	12,0

Man ersieht aus der Tabelle, dass auch destillirtes Wasser für 100 CC. 1,4 CC. der Seifenlösung bedarf, um den charakteristischen Schaum zu geben, und man ersieht ferner, dass bei weniger hartem Wasser 4 CC. der Seifenlösung, bei härterem 3,2 CC. der Seifenlösung 1 Milligrm. Kalk entsprechen, worauf schon oben hingedeutet wurde.

Konnte das Wasser unverdünnt der Prüfung unterworfen werden, weil es nicht zu hart, so sind die ermittelten Milligrammen Kalk der Gehalt an Kalk in 100 CC. (100,000 Milligrm.) des Wassers. Werden z. B. 40 CC. der Seifenlösung verbraucht, so enthält das Wasser 105 Milligrm. Kalk im Liter. Durften nur 50 CC. oder nur 20 CC. des Wassers zur Prüfung verwandt werden (natürlich verdünnt bis 100 CC.), so hat man die Anzahl der Milligrammen Kalk zu verdoppeln oder zu verfünffachen. Werden z. B. bei einem Versuche mit 20 CC. hartem Brunnenwasser 30 CC. der Seifenlösung verbraucht, so enthält das Wasser 5 . 7,5 = 37,5 Milligrm. Kalk in 100 CC., also 375 Milligrm. Kalk im Liter. Die Zahl 30 steht nicht in der Tabelle, aber man darf hier dafür die Zahl 29,8 nehmen. In anderen Fällen berechnet man den Kalkgehalt für nicht in der Tabelle stehende CC. der Seifenlösung.

Man nennt die Anzahl der Milligrammen Kalk in 100 CC. Wasser die Grade der Härte des Wassers. 1 Grad Härte ist also 1 Theil Kalk oder die entsprechende Menge Magnesia in 100,000 Theilen Wasser. Die Grade der Härte verzehnfacht, sind der Gehalt an Milligrammen Kalk, oder der entsprechenden Menge Magnesia, im Liter Wasser. Wird die Härte des Wassers bestimmt, nachdem man durch Aufkochen die kohlensauren Erdalkalien entfernt hat, so erfährt man die bleibende Härte. Der Unterschied zwischen dieser und der Härte des nicht gekochten Wassers ist die verschwindende Härte (Seite 280). Es versteht sich von selbst, dass man für die Bestimmung der bleibenden Härte ein bestimmtes Gewicht oder Volumen des Wassers kocht und nach dem Erkalten das angewandte Gewicht oder Volumen durch destillirtes Wasser wieder herstellt, dass man also ersetzt, was verdampft ist. Auch ist es wohl überflüssig zu sagen, dass man nicht eindampfen darf, damit sich nicht Gyps ausscheide; man thut am besten, das Wasser einige Zeit lang in der Nähe des Siedepunkts zu erhalten, oder während des Kochens von Zeit zu Zeit etwas destillirtes Wasser zuzusetzen. Von dem gekochten, erkalteten, auf das ursprüngliche Gewicht oder Volumen gebrachten und filtrirten Wasser wird für die Prüfung die nöthige Menge mit der Pipette genommen.

Bei welchen Graden der Härte ein Wasser mässig hart, hart oder sehr hart genannt wird, hängt von der Beschaffenheit der Wässer in einer Gegend ab. Wässer, welche man in einer Gegend als Trinkwasser weich nennt, werden in anderer Gegend schon hart gefunden, nämlich da, wo man an kalkarmes Trinkwasser gewöhnt ist. Hier in Braunschweig gelten Wässer bis zu etwa 10 Grad Härte noch als weiches Wasser, Wässer bis zu 20 Grad Härte für mässig hart, Wässer von über 20 Grad Härte für harte und sehr harte Wässer.

In England versteht man unter 1 Grad Härte 1 Theil kohlensauren Kalk in 70,000 Theilen Wasser (weil 1 Gallone = 70,000 Grains). Danach verhalten sich unsere Härtegrade zu den englischen, von Clark eingeführten, wie 5 : 4 (1 kohlensaurer Kalk in 70,000 Wasser ist 1 Kalk in 125,000 Wasser). Die Grade nach Clark werden also durch Multiplication mit $^4/_5$ in unsere Grade verwandelt. Wasser von 10 Grad Härte, nach Clark, ist also Wasser von 8 Grad Härte, nach unseren Graden.

In Frankreich haben Boutron und Boudet die Prüfung des Wassers auf die Härte mit Seifenlösung ebenfalls eingeführt, ohne weder von

Clark's, noch von Faisst's und Knauss' Arbeiten Notiz zu nehmen [1]). Sie lassen 40 CC. des Wassers zur Untersuchung verwenden. Die Seifenlösung ist so titrirt, dass jeder Grad (CC.) derselben 100 Milligramm durch 1 Liter des Wassers zersetzter Seife anzeigt und 11,4 Milligrm. Chlorcalcium oder 10 Milligrm. kohlensaurem Kalk im Liter Wasser entspricht. 5,75 dieser hydrotimetrischen Grade sind gleich 10 unserer Grade; man hat also die französischen Grade mit 10 zu multipliciren und das Product mit 5,75 zu dividiren, um unsere Grade zu erhalten, oder was dasselbe, man hat mit $^{40}/_{23}$ zu multipliciren. Der Maassröhre zu der Seifenlösung für die Prüfung des Wassers, dem Hydrotimeter, geben Boutron und Boudet oberhalb des Nullpunkts eine Marke, bis zu welcher die Röhre gefüllt wird. Der kleine Raum zwischen dieser Marke und dem Nullpunkte entspricht der Menge Seifenlösung, welche destillirtes Wasser bedarf, um den bleibenden Schaum zu geben.

Der relative Gehalt eines Wassers an organischen Substanzen pflegt durch eine Lösung von übermangansaurem Kali von bestimmtem Gehalte ermittelt zu werden. Je mehr man von dieser Lösung dem mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerten, auf etwa 60° C. erwärmten Wasser zusetzen muss, bis bleibende röthliche Färbung sich zeigt, desto reicher ist es an organischen Substanzen (Seite 281). Man hat sich noch nicht über die Concentration der Lösung des Reagens verständigt; Pettenkofer lässt 1 Theil übermangansaures Kali in 1000 Theilen Wasser lösen. Es wäre vielleicht am besten, eine Hundertstel-Lösung anzuwenden, das heisst eine Lösung, welche im Liter $^1/_{100}$ Aeq. des Salzes enthält. Steht reines Salz nicht zu Gebote, so stellt, titrirt man die gewöhnliche Lösung durch schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon. Man verwende zur Prüfung eine grössere Menge des Wassers, mindestens $^1/_2$ Liter, und mache die Prüfung in einer Flasche von vollkommen weissem Glase. Wie viel Säure dem Wasser zugesetzt werde, wie stark man erwärmt, ob man die Lösung des Reagens langsamer oder rascher zugiebt, hat auf das Resultat Einfluss. Es ist deshalb nicht viel auf die Probe zu geben. Pettenkofer verdampft das Wasser bis auf ein kleines Volumen und macht dann die Prüfung.

Wer in maassanalytischen Arbeiten geübt ist, kann ausser der Härte und den organischen Stoffen noch andere Bestandtheile des Wassers sehr rasch quantitativ bestimmen; z. B. die Menge des Chlors, des Kalks u. s w. [2]).

Hartes Wasser bildet, wie oben gesagt (Seite 274), bei seiner Verwendung in Dampfkesseln Kesselstein; dieser erschwert nicht allein die Dampfbildung, weil er den Uebergang der Wärme von der erhitzten Metallfläche ins Wasser erschwert, er ist auch Ursache, dass das Metall zu stark erhitzt, ja glühend wird, wobei es verbrennt, sich stark oxydirt. Von Zeit zu Zeit ist es deshalb erforderlich, den Kesselstein mit Hammer und Meissel auszuschlagen, was eine mühsame und störende Arbeit ist. Zur Verhütung von Kesselsteinbildung sind ausserordentlich viele Mittel empfohlen worden. Ihre Wirkung gründet sich entweder darauf, dass sie die Ablagerung der kesselsteinbildenden Bestandtheile des Wassers als feste Incrustation hin-

[1]) Hydrotimetrie; nouvelle (!) methode pour déterminer la proportion de matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières. — Pelouze et Fremy Traité de chimie.

[2]) Chemisches Centralblatt 1863. S. 502. Methoden der Wasseranalyse.

dern (mechanische Wirkung), oder dass sie die kesselsteinbildenden Bestandtheile zersetzen, in solche Verbindungen verwandeln, welche sich gar nicht, oder nicht als Incrustation ablagern (chemische Wirkung).

Zu den mechanisch wirkenden Mitteln gehören unter anderen grober Sand oder grobes Kohlenpulver, diese wirken gleichsam scheuernd auf den Kessel; es gehören ferner dahin Kartoffeln, diese machen das Wasser schleimig, geben aber deshalb zu starkem Schäumen Veranlassung. Auch das Ausreiben der Kessel mit einem Gemische von Talg und Graphit kann zu diesen Mitteln gezählt werden; der Kesselstein haftet nicht an diesem glatten, dünnen fettigen Ueberzuge.

Von den chemisch wirkenden Stoffen ist besonders die Soda (das kohlensaure Natron) als ausserordentlich wirksam zu nennen; sie zersetzt den Gyps, den schwefelsauren Kalk, welcher die Ursache der Incrustation ist, während der kohlensaure Kalk sich nur als Schlamm ausscheidet. Die anzuwendende Menge der Soda ist nach der bleibenden Härte des Wassers zu berechnen, weil diese vom Gyps herrührt (Seite 284). Für 1 Grad bleibender Härte sind auf 100 Liter Wasser etwa 5 Grm. krystallisirte Soda oder 2 Grm. calcinirte 90procentige Soda erforderlich. — Kuhlmann hat zur Zersetzung des schwefelsauren Kalks Chlorbarium vorgeschlagen. — Zu seiner Zeit erregte der von Ritterbrandt empfohlene Salmiak grosses Aufsehen. Der Salmiak setzt sich zunächst mit dem vorhandenen kohlensauren Kalk um, zu kohlensaurem Ammon und Chlorcalcium, und das erstere wirkt dann zersetzend auf den schwefelsauren Kalk, den Gyps. Ein Theil davon verflüchtigt sich aber auch, der Wasserdampf wird also ammoniakalisch, kann zerstörend auf die Leitungsröhren oder auf Maschinentheile einwirken. Uebrigens löst Salmiak sogar gebildeten Kesselstein auf. — Als sehr wirksam haben sich gerbestoffhaltige Substanzen erwiesen, wie Lohbrühe (Auszug aus gemahlener Eichenrinde) und Catechu, welches letztere, weil es jetzt sehr billig ist, vorzugsweise Anwendung erleidet. Die für das Speisewasser der Dampfkessel erforderliche Menge wird durch Versuche ermittelt; man fängt mit kleinen Mengen an und sieht zu, welches Resultat sich nach 8- oder 14tägigem Gebrauche zeigt. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass bei der Anwendung solcher Mittel, welche zwar die Bildung von Kesselstein, nicht aber die Ausscheidung eines schlammigen Bodensatzes verhindern, der Kessel von Zeit zu Zeit ausgeblasen, das heisst von dem schlammigen Inhalte befreit werden muss.

Um hartes Wasser zum Waschen geeignet zu machen, überhaupt für Zwecke, wo es als Lösungsmittel für Seife dienen soll (zum Entschälen von Seide, in Färbereien u. s. w.), ist von den aufgeführten Substanzen natürlich Soda das allein geeignete Mittel. Man thut auch hier am besten, die Menge, welche erforderlich ist, durch einen Versuch zu bestimmen. Man giebt zu einer gewissen Menge des Wassers gewogene Mengen von Soda, lässt den gebildeten kohlensauren Kalk krystallinisch werden und sich absetzen, giesst das Wasser klar ab und sieht zu, ob Sodalösung oder ob Kalkwasser eine Trübung darin hervorruft. Im ersteren Falle fehlte es an Soda, im letzteren Falle ist schon ein Ueberschuss davon vorhanden. Ein kleiner Ueberschuss schadet in den meisten Fällen nicht, sondern ist oft sogar vortheilhaft.

Den Nichtchemiker frappirt es, dass man hartes Wasser durch Kalk von Kalk befreien, also weich machen kann, wie es von Clark empfohlen wor-

den. Mischt man nämlich einem Wasser, das zweifach-kohlensauren Kalk enthält, Kalkmilch zu, so entzieht diese jenem die Hälfte Kohlensäure, und aller Kalk, sowohl der zugemischte als auch der im Wasser befindliche, scheidet sich als einfach-kohlensaurer Kalk aus. Die Menge des zuzusetzenden Kalks muss durch einen Versuch gefunden werden; das Wasser darf nicht durch Kohlensäure getrübt werden, nachdem sich der kohlensaure Kalk abgelagert hat. Für Wässer, deren Härte vorzugsweise auf einem Gehalte an schwefelsaurem Kalk beruht, ist das Mittel nicht anwendbar, weil der Kalk auf dies Kalksalz nicht wirkt. Man denke auch daran, dass Wässer, welche von kohlensaurem Kalk hart sind, schon beim Erhitzen weich werden.

Trübes Wasser wird durch Filtriren geklärt; geht es an, so lässt man es zuvor durch Absetzen sich möglichst reinigen. Wasserwerke, welche ganze Städte mit Wasser versehen, haben dazu oft sehr ausgedehnte Filtrir-Bassins, Filtrirbeete. Sie sind undurchdringlich für Wasser, also unter Anwendung von Cäment ausgemauert, enthalten unten faustgrosse, selbst grössere Steine, darüber groben Kies, dann feinen Kies (Grand) und obenauf scharfen gewaschenen Flusssand. Das in diese Bassins geleitete Wasser sickert durch diese Schichten hindurch und sammelt sich in der untersten Schicht geklärt an. Ist ein gemauerter Schacht vorhanden, dessen Mauerwerk unten, in der Steinschicht des Bassins, durchbrochen ist, so dient dieser als Reservoir für das geklärte Wasser, das dann durch eine Pumpe gehoben und in die Stadt getrieben wird. Die obere Schicht, die Sandschicht, welche als Träger der trübenden Stoffe dient, wird von Zeit zu Zeit abgenommen, erneuert oder durch Abschlämmen gereinigt. Auf ähnliche Weise bildet man in industriellen Etablissements aus steinernen Cisternen oder eisernen Cylindern Filter, indem man diese mit den Filtrirschichten von Kies, Grand und Sand beschickt.

Wo jede Haushaltung genöthigt ist, das Wasser für den Bedarf zu filtriren, hat man kleine Filter aus Steinzeug, in denen oft andere poröse Substanzen, als Kies, Grand und Sand, die Filtrirschicht bilden, so ein poröser Kalkstein oder Sandstein, durch welchen das Filter in eine obere und untere Abtheilung geschieden ist, jene für das trübe Wasser, diese für das geklärte Wasser. Neuerlichst ist Scheerwolle als Filtrirmittel empfohlen worden.

Für manche Fälle sind die Filter aus sogenannter plastischer Kohle zweckmässig, grössere oder kleinere Kugeln einer porösen Kohlenmasse, in deren Inneres ein Kautschukrohr geht. Werden diese Kugeln in trübes Wasser gelegt und saugt man an dem Kautschukrohre, so dringt das Wasser in das Innere der Kugeln und wird auf diese Weise vollkommen geklärt. Man lässt dann das Rohr herabhängen, es wirkt als Heber, klares Wasser läuft continuirlich aus demselben ab. Von Zeit zu Zeit muss die Oberfläche der Kugeln von der Ablagerung gereinigt werden.

Giebt man zu trübem Wasser ein wenig Alaunlösung (besser Lösung von Chloraluminium) und rührt man dann in dasselbe eine zur Zersetzung des Thonerdesalzes hinreichende Menge von gepulvertem doppelt-kohlensauren Natron, so reisst das sich ausscheidende Thonerdehydrat die feinen trübenden Theile nieder, das Wasser klärt sich ausserordentlich schnell. Die etwa vorhandenen grossen Flocken der Ausscheidung lassen sich wenigstens sehr leicht durch ein Seihtuch oder durch die einfachste Filtrirvorrichtung beseitigen. Vorzüge dieser Methode zu klären sind, dass das Thon-

erdehydrat auch die organischen Stoffe wegnimmt — gelblich gefärbtes Wasser wird vollkommen farblos — und dass Kohlensäure aus dem doppeltkohlensauren Natron in dasselbe kommt, was für die Benutzung als Trinkwasser erwünscht ist. Ist das Wasser von zweifach-kohlensaurem Kalke hart, so bedarf es des Zusatzes von zweifach-kohlensaurem Natron nicht, weil es selbst schon das Thonerdesalz zersetzt. Ein Ueberschuss des Thonerdesalzes ist natürlich sorgfältig zu vermeiden. Auch bei der Anwendung von Kalkmilch zum Entfernen des zweifach-kohlensauren Kalks, nach Clark, reisst der kohlensaure Kalk trübende Stoffe nieder und zugleich auch organische Substanz, aber das Wasser wird dadurch von aller Kohlensäure befreit.

Gelöste Stoffe, wie Salze, werden aus dem Wasser durch Filtriren nicht, oder doch nicht in nennenswerther Menge entfernt; nur Luft und Kohlensäure gehen dem Wasser dabei theilweis verloren. Meerwasser kann also durch Filtriren nicht in trinkbares Wasser verwandelt werden.

Vollkommen reines Wasser lässt sich aus natürlichem Wasser nur durch Destillation erhalten. Der Process ist im Allgemeinen Seite 229 besprochen worden. Man verwendet, wie gesagt, zur Darstellung des destillirten Wassers möglichst reines, namentlich farbloses und geruchloses Wasser und verwirft den zuerst übergehenden Antheil, so lange derselbe noch durch Bleiessig (Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd) getrübt wird. Dieser Antheil enthält nämlich die Kohlensäure des Wassers und kann auch kohlensaures Ammon enthalten. Wasser, in welchem sich Chlormagnesium befindet, giebt ein destillirtes Wasser, das auf Spuren von Chloriden reagirt, weil dies Salz bei der Destillation zersetzt wird, Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) ausgiebt. Ein Zusatz von etwas Kalk beseitigt diesen Uebelstand, indem er das Salz zerlegt. Der Kalk bindet auch die Kohlensäure, aber demohngeachtet muss der erste Antheil des Destillats verworfen werden. Recht zweckmässig dürfte es sein, dem Wasser ein wenig rohes mangansaures Kali zur Zersetzung etwa vorhandener organischer Substanzen, und dann erst etwas Kalk zuzumischen.

Der Destillirapparat muss vollkommen geruchlos sein; hat man vorher riechende Substanzen destillirt, z. B. aromatisches Wasser, so hängt namentlich dem Kühlapparate der Geruch hartnäckig an. Spuren von Alkohol, welche nach der Destillation von alkoholischen Flüssigkeiten in dem Kühlapparate zurückbleiben, verwandeln sich in Essigsäure und veranlassen dadurch die Entstehung von Metallsalzen; auch manche aromatische Wässer sind sauer. Auf diese Weise, sowie durch bleihaltiges Loth, kann das destillirte Wasser metallhaltig werden. Das destillirte Wasser, was man in Laboratorien durch Verdichtung der Dämpfe erhält, welche zum Erhitzen von Trockenapparaten u. s. w. dienten, riecht und schmeckt seifig, so lange der Oelkitt der Flantsche des Mannloches des Dampfkessels noch frisch ist.

Destillirtes Wasser muss klar, farblos, geruchlos sein, frei von jedem fremden Beigeschmacke. Es darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht getrübt werden durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (Chloride), nicht durch Chlorbariumlösung (Schwefelsäure-Salze), nicht durch eine Lösung von oxalsaurem Kali (Kalk), nicht gefärbt durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn). Es nimmt aus der Luft bald Sauerstoffgas, Stickstoffgas und Kohlensäuregas auf; wegen des Gehaltes an letzterem wird es dann durch Bleiessig getrübt. Schadet

das Sauerstoffgas, weil es oxydirend wirkt, so muss das Wasser aufgekocht werden und es muss in verschlossenen Flaschen erkalten, wenn es nicht heiss zu verwenden ist. Soll, im Gegentheil, aus Meerwasser destillirtes Wasser zu Trinkwasser dienen, so ist Aërirung erforderlich, so muss es mit Luft in Berührung gebracht werden, durch Rühren oder indem man es als Regen durch Luft fallen lässt. Aërirtes destillirtes Wasser hat den faden Geruch und Geschmack verloren, die es unmittelbar nach der Destillation zeigt und die man den Blasengeruch und Blasengeschmack nennt.

Zur quantitativen Bestimmung des Wassers. — Die äusseren und physikalischen Eigenschaften des Wassers (Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, Verdampfbarkeit) reichen zur Erkennung des Wassers aus, so dass es fast nie chemischer Versuche bedarf, um darzuthun, dass man Wasser vor sich habe. In den chemischen Verbindungen ist das Wasser entweder als Hydratwasser oder als Krystallwasser enthalten (Seite 241). Das Vorhandensein von Krystallwasser, oft auch von Hydratwasser, wird durch Erhitzen der Körper in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erkannt; das Wasser entweicht in Dampfform und der Dampf verdichtet sich oben im Röhrchen zu Tropfen. Man hat sich nur vor der Täuschung zu hüten, den Krystallen anhängendes, oder auch von Krystallgruppirungen eingeschlossenes Wasser, sowie das hygroskopische Wasser, das Wasser, was poröse Körper in den Poren verdichtet enthalten. für chemisch gebundenes Wasser zu nehmen. Aus Hydraten, welche das Wasser beim Erhitzen nicht entlassen, wird es durch eine wasserfreie Base oder wasserfreie Säure deplacirt. So entweicht beim Erhitzen von Kalihydrat mit Kieselsäure das Hydratwasser des Kalihydrats, beim Erhitzen von Schwefelsäurehydrat mit Bleioxyd das Hydratwasser des Säurehydrats. Oft ist nur durch quantitative Untersuchung das Vorhandensein von Hydratwasser sicher zu ermitteln (siehe unten).

Chemisch gebundenes Wasser, was sich durch Erhitzen aus einer Verbindung entfernen lässt, wird aus dem Verluste bestimmt, welchen die Verbindung beim Erhitzen erleidet. Natürlich muss man versichert sein, dass ausser Wasser nichts anderes weggeht. Wie stark erhitzt werden muss und darf, hängt davon ab, wie fest das Wasser gebunden ist und welche Temperatur die wasserfreie Verbindung ertragen kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Erträgt diese Glühhitze, so wägt man die wasserhaltige Verbindung in einem Tiegel von Platin oder Porzellan ab und erhitzt sie über einer Lampe. Sehr allmälige Steigerung der Temperatur ist unerlässlich, soll das Resultat genau sein. Pulvrige Körper kommen bei raschem Erhitzen in wallende Bewegung, sobald das Wasser anfängt wegzugehen; Salze verknistern, oder schmelzen und spritzen, was alles erheblichen Verlust nach sich ziehen kann. Zum Entfernen des Wassers unterhalb der Glühhitze und namentlich wenn eine gewisse Temperatur nicht überstiegen werden darf, dient allgemein in den Laboratorien das Luftbad, Fig. 77 (a. f. S.), ein kupferner, auf Füssen stehender kleiner Schrank, der durch eine untergestellte Lampe erhitzt wird. Der Tiegel, das Schälchen oder Uhrglas mit der zu erhitzenden Substanz kommt auf den Träger *e* zu stehen. Das Thermometer *d*, mittelst eines durchbohrten Korkes in *c* befestigt, lässt die Temperatur des Luftbades erkennen.

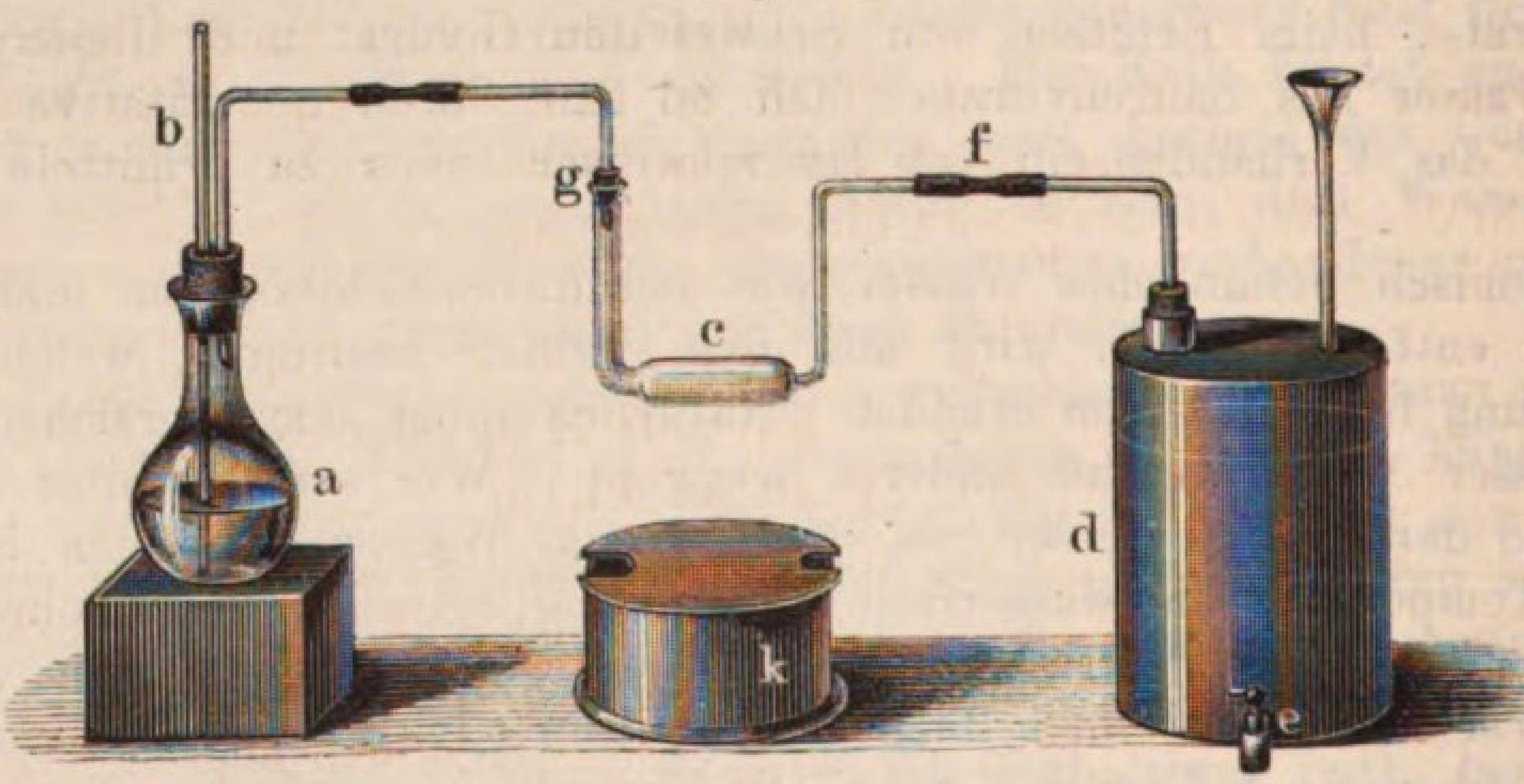
Am leichtesten entlassen wasserhaltige Substanzen das Wasser in einem

Strome trockener Luft. Zum Entwässern auf diese Weise dient der in Fig. 78 abgebildete Apparat. *d* ist ein Aspirator (Seite 252), der durch den kleinen Glasapparat *c*, worin sich die Substanz befindet, Luft saugt, welche zuvor in *a* durch concentrirte Schwefelsäure ging und so getrocknet wurde. Das Kesselchen *k* enthält Wasser, Salzlösung oder Oel, welche darin während des Versuchs erhitzt werden, und *c* liegt dabei in diesen Flüssigkeiten. Anstatt die Luft durch *c* zu saugen, kann man sie auch mittelst eines Gasbehälters hindurchtreiben; die Röhre *b*, an *a*, wird dann mit dem Gasbehälter verbunden. Darf das Entwässern nicht in sauerstoffgashaltiger Luft geschehen, so wird der Gasbehälter mit dem geeigneten Gase, z. B. Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas, gefüllt. Bringt man hinter *c* eine gewogene Trockenröhre an, so nimmt diese das aus *c* weggehende Wasser auf, und die Gewichtszunahme der Röhre ergiebt die Menge desselben. Dann muss

Fig. 77.



Fig. 78.



man aber dafür sorgen, dass die Luft nach *c* völlig ausgetrocknet gelange; man lässt sie, ausser durch den Schwefelsäure-Apparat, durch Trockenröhren gehen.

In denjenigen Hydraten der Basen und Säuren, welche das Wasser beim Erhitzen nicht entlassen, bestimmt man die Menge des Wassers am einfachsten und genauesten auf die Weise, dass man in einer gewogenen Menge des Hydrats die Menge der wasserfreien Base oder Säure durch das alkalimetrische und acidimetrische Titrirverfahren ermittelt. Werden z. B. 4 Grm. Schwefelsäurehydrat (4 Grm. = $^1/_{10}$ Aeq. Schwefelsäure: SO_3) durch Normal-Natronlösung titrirt und ergiebt sich der Gehalt des Hydrats an wasserfreier Säure zu 81 Proc., so beträgt der Gehalt an Wasser 19 Proc.

(100 — 81). Dividirt man mit dem Aequivalente der wasserfreien Schwefelsäure (40) und des Wassers (9) in den Procentgehalt der wasserfreien Säure und des Wassers, so erfährt man die relative Anzahl der Aequivalente Säure und Wasser in dem Hydrate (Seite 64). Also: $\frac{81}{40} = 2,02$ und $\frac{19}{9} = 2,11$. Man ersieht, dass das Hydrat etwas mehr als 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Säure enthält, dass es das Hydrat: HO,SO_3, mit einem geringen Ueberschusse an Wasser ist. — Auf gleiche Weise rechnet man natürlich auch, wenn der Wassergehalt einer Verbindung durch Erhitzen ermittelt wurde. Es verloren z. B. 2 Grm. Bittersalz (wasserhaltige schwefelsaure Magnesia) beim Erhitzen 1,026 Grm.; das Salz enthielt danach 51,3 Proc. Wasser und 48,7 Proc. wasserfreies Salz. Das Aequivalent des wasserfreien Salzes ist 60; man hat also $\frac{48,7}{60} = 0,8116$ und $\frac{51,3}{9} = 5,7$. Dividirt man den letzteren Quotienten durch den ersteren $\left(\frac{5,7}{0,8116}\right)$, so erhält man den Quotient 7,2. Das Bittersalz besteht also aus 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia und 7 Aeq. Wasser, es ist $MgO,SO_3 + 7$ aq. Die 0,2 Aeq. überschüssiges Wasser, welche gefunden wurden, sind den Krystallen anhängendes, nicht chemisch gebundenes Wasser.

Die quantitative Bestimmung des Wassers in Lösungen fällt begreiflich mit der quantitativen Bestimmung der gelösten Stoffe zusammen. Eine Kochsalzlösung, worin man durch Verdampfen, oder aus dem specifischen Gewichte, oder durch eine andere Bestimmungsweise den Gehalt an Kochsalz zu 14 Proc. gefunden hat, enthält begreiflich 86 Proc. Wasser. Eine wässerige Salzsäure, in welcher man durch das specifische Gewicht, durch Titriren oder auf andere Weise 20 Proc. Chlorwasserstoffsäure gefunden hat, enthält 80 Proc. Wasser.

Wasserstoffsuperoxyd. — Formel: HO_2 oder $'H_2O_2$ (HO_2); auch $H\Theta$. In 100: Wasserstoff 5,87, Sauerstoff 94,13.

Die zweite Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, welche doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Wasser, ist eine farblose, dickflüssige Flüssigkeit welche schrumpfend schmeckt, sich ausserordentlich leicht zersetzt und höchst interessante Eigenschaften besitzt. Sie wurde von Thénard im Jahre 1818 entdeckt und von demselben oxydirtes Wasser genannt.

Wenn Bariumsuperoxyd: BaO_2, eine Verbindung, die dem Wasserstoffsuperoxyde analog zusammengesetzt ist, mit irgend einer verdünnten Säure zusammentrifft, welche neben Wasserstoffsuperoxyd bestehen kann, so entstehen ein Bariumsalz und Wasserstoffsuperoxyd. Für den Fall, dass die Säure eine Wasserstoffsäure ist, z. B. Chlorwasserstoffsäure (HCl, Salzsäure), lässt sich der Vorgang auf folgende Weise veranschaulichen:

BaO_2 und HCl geben HO_2 und $BaCl$.

Es vertauschen also das Barium des Superoxyds und der Wasserstoff der Säure die Plätze. Für den Fall, dass die Säure das Hydrat einer Sauerstoffsäure ist, z. B. Schwefelsäurehydrat (HO,SO_3), lässt sich annehmen, dass

das Barium des Superoxyds und der Wasserstoff des Hydratwassers der Säure gegen einander ausgetauscht werden:

BaO_2 und HO,SO_3 geben HO_2 und BaO,SO_3.

Da auch die Kohlensäure, von der kein Hydrat gekannt ist, unter den angegebenen Umständen die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, so muss man entweder glauben, dass die Säure vorübergehend ein Hydrat bilde, oder annehmen, dass derjenige Sauerstoff des Bariumsuperoxyds, welcher in Folge der Bildung von kohlensaurem Baryt austritt, von dem Lösungswasser oder von dem Hydratwasser des entstehenden Bariumsuperoxydhydrats aufgenommen werde:

BaO_2 und CO_2 und HO geben BaO,CO_2 und HO_2

oder: BaO_2,HO und CO_2 geben BaO,CO_2 und HO_2.

In der That verwandelt sich Bariumsuperoxyd beim Zusammenkommen mit Wasser in ein Hydrat, und es ist daher wohl möglich, dass bei der Anwendung von solchen Sauerstoffsäuren, welche Hydrate bilden, der fragliche Sauerstoff ebenfalls an das Hydratwasser des Superoxydhydrats trete. Als allgemein gültig stellt sich heraus: Werden Bariumsuperoxyd und verdünnte Sauerstoffsäuren zusammengebracht, so veranlasst die Neigung der Säure, ein Salz zu bilden, das Zerfallen des Bariumsuperoxyds in die Base Bariumoxyd (BaO, Baryt) und Sauerstoff; mit der Base verbindet sich die Säure, der Sauerstoff wird nicht frei, sondern tritt an Wasser und bildet damit Wasserstoffsuperoxyd.

Das auf die eine oder andere Weise entstehende Wasserstoffsuperoxyd löst sich in dem vorhandenen Lösungswasser, das gleichzeitig entstehende Bariumsalz wird gelöst oder nicht, je nachdem es löslich (BaCl) oder unlöslich (BaO,SO_3 und BaO,CO_2).

So leicht es nach Vorstehendem ist, zu einer Flüssigkeit zu kommen, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält — man hat eben nur nöthig, höchst fein zerriebenes Bariumsuperoxyd in säurehaltiges Wasser einzutragen — so grosse Sorgfalt erfordert die Darstellung concentrirterer Lösungen, weil in diesen das Superoxyd ausserordentlich leicht in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt. Man muss vor Allem die Temperatur sehr niedrig halten und, so lange es irgend geschehen kann, etwas freie Säure in der Lösung lassen, wodurch, wie durch Kälte, die Unbeständigkeit des Superoxyds vermindert wird.

Die Verschiedenheit der vorgeschlagenen speciellen Verfahren zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds ist in der Verschiedenartigkeit der Säure begründet, welche angewandt werden soll. Am bequemsten sind begreiflich die Verfahren, bei denen eine Säure genommen wird, die mit Baryt ein unlösliches Salz bildet, weil dann unmittelbar eine von Bariumsalz freie Lösung des Superoxyds resultirt. Vortrefflich eignet sich hierzu die erst neuerlich von Duprey [1]) empfohlene Kohlensäure. Man leitet einen raschen Strom Kohlensäuregas durch kaltes Wasser und trägt in dies, nach und nach, kleine Antheile höchst fein zerriebenen Bariumsuperoxyds. Es entstehen unlöslicher kohlensaurer Baryt und eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Hat sich reichlich kohlensaurer Baryt gebildet, so lässt man

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 440.

diesen sich absetzen, giesst die Lösung ab und beginnt die Operation von Neuem. Man hält die Flüssigkeit fortwährend gehörig kalt, im späteren Verlaufe des Processes durch Einstellen in Eis, sorgt dafür, dass stets Kohlensäure im Ueberschusse vorhanden ist und dass der Gasstrom das etwa niedergesunkene Bariumsuperoxyd aufrührt, oder man rührt mit einem Glasstabe um. Die geringe Menge von Baryt, welche sich als zweifach-kohlensaurer Baryt in der Lösung befindet, kann schliesslich durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure entfernt werden und schadet ein kleiner Ueberschuss an dieser Säure nicht, so giebt man ihn, um die Haltbarkeit der Lösung zu erhöhen. Es ist ein grosser Vorzug des Verfahrens von Duprey, dass man nicht nöthig hat, zu filtriren. Das Bariumsuperoxyd muss, selbstverständlich, möglichst rein genommen werden, namentlich auch möglichst frei von Baryt. Es enthält um so weniger von diesem, je weniger sich die Temperatur erhöht, wenn man es mit Wasser zusammenbringt. Mit Salzsäure muss das Superoxyd eine möglichst klare und ungefärbte Lösung geben; es enthält sonst Kieselsäure und Eisenoxyd. Indess schaden diese bei Duprey's Verfahren weniger als bei anderen, weil Kohlensäure nicht lösend auf dieselben wirkt, ebenfalls ein Vorzug des Verfahrens. Unerlässlich ist es, das Superoxyd höchst fein zerrieben anzuwenden und es stets nur in kleinen Antheilen einzutragen. Sinkt beim Ablagern des kohlensauren Baryts unzersetztes Bariumsuperoxyd mit nieder, so wird die Flüssigkeit alkalisch und es beginnt dann Entwickelung von Sauerstoffgas. Mir will es scheinen, als ob es zweckmässiger wäre, das Bariumsuperoxyd als Hydrat zu nehmen, weil dies durch die Kohlensäure leichter vollständig zersetzt wird. Man erhält das Hydrat, durch Verreiben des Superoxyds mit Wasser zu einem schliesslich sehr dünnen Breie und Stehenlassen dieses Breies während etwa 24 Stunden. Begreiflich kann auch das gefällte Hydrat dem Zwecke dienen (siehe unten und Bariumsuperoxyd).

Will man Schwefelsäure zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds benutzen, so trägt man das höchst fein zerriebene Bariumsuperoxyd in kleinen Mengen in die mit Wasser stark verdünnte und kalt gehaltene Säure ein, durch kräftiges Rühren Sorge tragend, dasselbe rasch zu vertheilen. Nach dem Eintragen jeder Menge wartet man die vollständige, durch Umrühren zu befördernde Zersetzung ab. War die Säure hinreichend verdünnt angewandt worden (etwa 1 Theil Säure auf 15 bis 20 Theile Wasser), so kann man mit dem Eintragen des Superoxyds fortfahren, bis sie fast neutralisirt ist, dann decantirt und filtrirt man die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds von dem schwefelsauren Baryt ab. Hat man die Säure weniger verdünnt genommen, um eine concentrirtere Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, so muss man die Lösung von Zeit zu Zeit durch Decantiren von dem Niederschlage trennen. Es ist ein Irrthum, wenn man meint, Schwefelsäure sei nicht passend zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds. Mit Wasser abgeriebenes Bariumsuperoxyd, das ist Hydrat, zu nehmen, kann ich nicht empfehlen, der schwefelsaure Baryt, überhaupt das Ungelöste, setzt sich dann weniger gut ab.

Thénard, der Entdecker des Wasserstoffsuperoxyds, empfiehlt Salzsäure zu dessen Bereitung; weil er die Schwefelsäure nicht für gut geeignet zu dem Zwecke hielt. Da das bei der Wechselwirkung von Bariumsuperoxyd und verdünnter Salzsäure entstehende Chlorbarium ein lösliches

Salz ist, so erfolgt die vollständige Zersetzung sehr leicht. Man kommt in der That am schnellsten zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, wenn man zerriebenes Bariumsuperoxyd in verdünnte Salzsäure einträgt [1]); schadet daher das Vorhandensein des Bariumsalzes nicht, so ist dies der bequemste Weg zur Darstellung einer solchen Flüssigkeit. Aber die Entfernung des Bariumsalzes gehört zu den mühsamsten und umständlichsten Arbeiten. Wenn man durch Eintragen des Bariumsuperoxyds (oder eines dünnen Breies von Superoxydhydrat) in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 1 Theil Salzsäure und 3 Theilen Wasser die Säure fast neutralisirt hat, so setzt man zu der Flüssigkeit eine neue Menge von Salzäure, aber concentrirte, weil Verdünnungswasser schon vorhanden ist, und beginnt wieder mit dem Eintragen von Bariumsuperoxyd. Die so an Wasserstoffsuperoxyd und Chlorbarium reicher gewordene Flüssigkeit erkältet man durch Einstellen in eine Kältemischung (Eis und Kochsalz oder Glaubersalz und Salzsäure), damit der grösste Theil des Chlorbariums in Folge der Temperaturerniedrigung auskrystallisire. Man giesst dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab, setzt ihr abermals Salzsäure, dann Bariumsuperoxyd zu und operirt so fort. Es resultirt endlich eine mit Wasserstoffsuperoxyd sehr beladene Flüssigkeit, worin sich nicht viel Chlorbarium befindet, wenn für hinreichende Erkältung Sorge getragen wurde (?). Um dies Chlorbarium zu entfernen, trägt man in die Flüssigkeit schwefelsaures Silberoxyd in kleinen Mengen vorsichtig ein, wodurch das Chlor als Chlorsilber, das Barium als schwefelsaurer Baryt gefällt werden, von denen man die concentrirte Lösung des Wasserstoffsuperoxyds abgiesst. Sollte durch das Silbersalz etwas Schwefelsäure in die Lösung gekommen sein, weil noch etwas freie Salzsäure vorhanden war, so beseitigt man dieselbe, wenn nöthig, durch frisch gefällten kohlensauren Baryt. Ein etwaiger Ueberschuss an Silbersalz lässt sich durch Chlorbarium fortschaffen.

Wenn das Bariumsuperoxyd Eisenoxyd enthält, so bekommt man beim Eintragen desselben in die Salzsäure eine von Eisenchlorid gelb gefärbte Lösung. Man setzt dann der Lösung, vor dem Ausfällen mit schwefelsaurem Silberoxyd, einige Tropfen Phosphorsäure-Lösung zu und macht sie hierauf mit Bariumsuperoxyd ganz neutral. Dadurch wird das Eisenoxyd als phosphorsaures Eisenoxyd abgeschieden, das nicht zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd wirkt, wie Eisenoxydhydrat, welches ohne den Zusatz von Phosphorsäure gefällt werden würde. Auch Manganoxyd und Kieselsäure werden so entfernt, wenn sie vorhanden. Ich glaube kaum, dass noch jetzt das Thénard'sche Verfahren befolgt werden wird. Wenn eine stark saure Beschaffenheit der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds nicht schadet, so löst man wohl Bariumsuperoxyd in verdünnter Salzsäure, so dass Wasserstoffsuperoxyd entsteht, dann fällt man den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure. Die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds ist dann frei von Baryt, aber sie enthält begreiflich viel Salzsäure.

Pelouze hat vorgeschlagen, das Wasserstoffsuperoxyd mittelst Flusssäure oder Kieselflusssäure, anstatt mit Salzsäure, darzustellen. Es entstehen beim Eintragen von Bariumsuperoxyd in wässerige Flusssäure oder Kieselflusssäure unlösliches Fluorbarium oder Kieselfluorbarium, von denen die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds durch Decantiren oder Filtriren zu tren-

[1]) Aus dieser Lösung fällt Barytwasser Bariumsuperoxydhydrat.

nen ist. Flusssäure wird Niemand versucht haben, schon der Gefässe wegen, aber auch die Kieselflusssäure hat Schönbein ungeeignet gefunden; es bleibt viel Kieselfluorbarium in Lösung und das ausgeschiedene Kiesel-Fluorbarium hält Wasserstoffsuperoxyd hartnäckig zurück [1]).

Um die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Wasserstoffsuperoxyd concentrirter zu machen, bringt man dieselbe unter die Glocke der Luftpumpe, über einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure. Sollten sich während des Concentrirens Flocken ausscheiden, welche die Entwickelung von Sauerstoffgas veranlassen, so muss man die Lösung davon abgiessen oder abhebern. Ist die Lösung ein wenig sauer von Schwefelsäure, so ist es möglich, dieselbe weiter zu concentriren, als wenn dieselbe völlig neutral ist. Nach Thénard resultirt endlich eine syrupdicke Flüssigkeit von 1,453 specif. Gewicht, welche bei der Zersetzung ihr 475faches Volumen Sauerstoff ausgiebt. Diese Flüssigkeit gilt meistens als das Wasserstoffsuperoxyd, ist aber wohl nur eine höchst concentrirte Lösung. Sie soll im Vacuo unverändert verdampfen.

Die concentrirten Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds müssen in Eis aufbewahrt werden, sind aber auch dann nicht vor allmäliger Zersetzung geschützt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich lebhaftere Gasentwickelung und beim Erwärmen erfolgt die Zersetzung sehr schnell. Wird die höchst concentrirte Lösung rasch erhitzt, so veranlasst die plötzliche Entwickelung von Sauerstoff Explosion. Verdünnung mit Wasser macht das Superoxyd beständiger, und in sehr verdünnten Lösungen findet man selbst nach dem Aufkochen und nach anhaltendem Erhitzen noch Superoxyd. Säuren erhöhen die Beständigkeit noch mehr, während Alkalien die entgegengesetzte Wirkung ausüben. Bei der Aufbewahrung in Glas fördert schon die alkalische Reaction des Glases die Zersetzung; man mischt deshalb den Lösungen, welche man aufbewahren will, einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zu.

Die sehr concentrirte Lösung des Superoxyds gefriert nicht, in verdünnten Lösungen bildet sich, nach Schönbein, Eis, das keine Spur von Superoxyd enthält, was nach demselben ein bequemes Mittel abgiebt, verdünnte Lösungen zu concentriren [2]).

Verdünnte Lösungen des Superoxyds sind geruchlos, die concentrirteste soll, nach Thénard, einen eigenthümlichen Geruch haben. Der Geschmack des Superoxyds ist schrumpfend bitter, selbst bei grosser Verdünnung noch bemerkbar. Concentrirte Lösungen machen die Zunge weiss, verdicken den Speichel und erzeugen auf der Haut einen weissen Flecken.

Es geht schon aus der Bereitungsweise des Superoxyds hervor, dass es in Wasser in jedem Verhältnisse löslich ist; auch mit Weingeist lassen sich die Lösungen mischen, das Superoxyd wirkt aber allmälig zersetzend auf den Alkohol. Bemerkenswerth ist, dass Aether merkliche Mengen des Superoxyds löst. Schüttelt man eine wässerige Lösung des Superoxyds mit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 280.

[2]) Handwörterbuch der Chemie, Wasserstoffsuperoxyd, Seite 591. Ich habe in diesen Tagen eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in einer Kältemischung ausfrieren lassen, allerdings ohne zu rühren, was Schönbein vorschreibt, und das Eis bis auf den letzten Antheil noch reich an Superoxyd gefunden. Wahrscheinlich ist das Verfahren nur für sehr verdünnte Lösungen anwendbar.

Aether, so geht Superoxyd in diesen über. Es hält sich lange in der Aetherlösung, wird selbst bei der Destillation derselben nicht vollständig zersetzt, sondern destillirt theilweis mit über. Schüttelt man die Aetherlösung mit dem vierfachen Volumen Wasser, so nimmt dies aber, neben Aether, das Superoxyd auf, und noch rascher entzieht alkalisches Wasser dem Aether das Superoxyd (Schönbein [1]).

Das Wasserstoffsuperoxyd ist die sauerstoffreichste chemische Verbindung; es enthält 94 Procent Sauerstoff. Da die Hälfte dieses Sauerstoffs sehr lose gebunden ist, so giebt es diese leicht an oxydirbare Körper ab, so wirkt es kräftig oxydirend. Die edlen Metalle ausgenommen, oxydirt es wohl alle Metalle, und auch manche Nichtmetalle werden dadurch oxydirt, z. B. Selen. Es verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere, z. B. arsenige Säure in Arsensäure, phosphorige Säure in Phosphorsäure, Baryt und Kalk in Superoxyd, Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze u. s. w. Es scheidet aus Schwefelwasserstoff Schwefel ab, indem es den Wasserstoff oxydirt, in gleicher Weise aus Jodwasserstoff Jod, aus Chlorwasserstoff Chlor (Carius, Lenssen). Es wirkt oxydirend auf organische Stoffe, zerstört z. B. Farbstoffe (es bleicht), so Lackmus, Indigo u. s. w. [2]), entfärbt Blut.

Während also viele Körper das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, indem sie sich ein Aequivalent Sauerstoff desselben aneignen, dadurch oxydirt werden, bewirken aber andere Körper in ganz anderer Weise eine Zersetzung des Superoxyds. Manche Körper zerlegen nämlich das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff, ohne dass sie selbst dabei eine Veränderung erleiden. Vor Allen ist hier das Platin zu nennen; bringt man dies Metall, in fein zertheiltem Zustande (Platinmohr), in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so entwickelt es Sauerstoffgas aus diesem, bleibt aber selbst ganz unverändert. Ist die Lösung des Superoxyds nicht zu verdünnt, so zeigt sich die Gasentwickelung als lebhaftes Aufbrausen. Ganz dasselbe Verhalten gegen das Superoxyd zeigen die übrigen edlen Metalle, so Gold und Silber. Aber auch manche Oxyde wirken in gleicher Weise zerlegend, sie veranlassen Gasentwickelung, bleiben aber selbst unverändert; es reicht aus, das Mangansuperoxyd (Braunstein) als ein solches Oxyd zu nennen. Ferner äussern Kohle und verschiedene organische Verbindungen diese Wirkung, besonders Blutfibrin (Faserstoff des Bluts), Blutkörperchen, Kleber, während andere, diesen nahe stehende Verbindungen, wie Eiweiss, die Wirkung nicht haben. Zeigt sich auch bei den fraglichen organischen Körpern der oxydirende Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds auf dieselben, so ist doch die Menge, welche oxydirt, zersetzt, wird, ausserordentlich gering im Verhältniss zur Menge des Wasserstoffsuperoxyds, welche von denselben Zersetzung erleidet.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die fraglichen Körper veranlasste Berzelius, die Contact-Substanzen und die katalytische Kraft in die Chemie einzuführen, zu sagen, dass es Körper gebe, welche durch nichts weiter, als durch ihre Gegenwart, Zersetzungen zu bewerkstelligen vermöchten. Wie man die katalytische Wirkung dieser Körper auf das Superoxyd jetzt erklärt, wird sich unten zeigen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 92.
[2]) Siehe Chevreul, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 440.

Nicht minder interessant ist, dass manche Oxyde und Sauerstoffsäuren das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegen und gleichzeitig ihren Sauerstoff ganz oder theilweis ebenfalls entlassen, also ebenfalls zerlegt werden. Bringt man z. B. Silberoxyd in eine nicht zu verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so erfolgt lebhaftes Aufbrausen von entweichendem Sauerstoffgase. Dies Sauerstoffgas kommt nicht allein vom Wasserstoffsuperoxyde, sondern auch vom Silberoxyde, denn dies wird zu Silber reducirt. Ganz gleich wirken Goldoxyd, Quecksilberoxyd. — Bleisuperoxyd in die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds gebracht, veranlasst ebenfalls die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und giebt dabei zugleich die Hälfte seines eigenen Sauerstoffs ab, wird zu Bleioxyd. — Wir haben oben gesehen, dass Mangansuperoxyd das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, ohne selbst zersetzt zu werden; ist aber eine Säure vorhanden, macht man die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds mit Schwefelsäure oder Salzsäure sauer, so entlässt auch das Mangansuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs und es entsteht ein Manganoxydulsalz. — Giesst man in eine angesäuerte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine Lösung von übermangansaurem Kali, so verschwindet die prächtig rothe Farbe der letzteren Lösung so lange, bis alles Superoxyd zersetzt ist; die farblose Lösung enthält ein Manganoxydulsalz. Der Sauerstoff, welcher entweicht, rührt also wiederum theils von dem Wasserstoffsuperoxyde her, theils von der Uebermangansäure. Es waren zuerst Wöhler und Geuther, dann Aschoff[1]), welche ermittelten, dass bei diesen Zersetzungen das Wasserstoffsuperoxyd und das Metalloxyd (resp. die Säure) stets äquivalente Mengen von Sauerstoff verlieren, dass die Hälfte des entweichenden Sauerstoffgases vom Wasserstoffsuperoxyde, die andere Hälfte von dem anderen Oxyde herrühre. Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd wirken also bei Gegenwart einer Säure auf einander nach der Gleichung: MnO_2 und HO_2 = MnO und HO und $2O$; Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd: Mn_2O_7 und $5HO_2$ = $2MnO$ und $5HO$ und $10O$; Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd: AgO und HO_2 = Ag und HO und $2O$.

Der oxydirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds steht also eine desoxydirende, reducirende, Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber. Wie man sagt, Wasserstoffsuperoxyd oxydirt Zink, Cadmium u. s. w., so kann man sagen, Wasserstoffsuperoxyd desoxydirt Bleisuperoxyd, Uebermangansäure, reducirt Silberoxyd u. s. w. Die sinnreiche Erklärung, welche Schönbein für diese höchst interessante und höchst auffallende Wechselwirkung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und den fraglichen Oxyden und Säuren gegeben hat, ist schon bei dem Sauerstoff, Seite 172, ausführlich besprochen worden. Nehmen wir an, dass der Sauerstoff in drei verschiedenen Zuständen auftreten kann, in dem gewöhnlichen inactiven Zustande (O) und in zwei entgegengesetzt activen Zuständen, als Ozon (negativ-activer Sauerstoff: $\ominus$) und Antozon (positiv-activer Sauerstoff: $\oplus$); nehmen wir ferner an, dass manche Sauerstoffverbindungen den Sauerstoff, oder einen Theil des Sauerstoffs, im negativ-activen Zustande, andere Sauerstoffverbindungen einen Theil des Sauerstoffs im positiv-activen Zu-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 127; Aschoff, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 401.

Stande enthalten, und nehmen wir endlich an, dass negativ-activer und positiv-activer Sauerstoff sich zu indifferentem, inactivem Sauerstoff ausgleichen (Θ + ⊕ = 2 O), so erklären sich die fraglichen Zersetzungen in sehr befriedigender Weise. Das Wasserstoffsuperoxyd (wie auch das Bariumsuperoxyd) enthält 1 Aeq. Sauerstoff als positiv-activen Sauerstoff, als Antozon, es ist ein Antozonid, ist HO⊕, während Bleisuperoxyd, Uebermangansäure u. s. w. einen Theil des Sauerstoffs als negativ-activen Sauerstoff, als Ozon, enthalten, Ozonide sind; das Bleisuperoxyd nämlich: PbOΘ, die Uebermangansäure: $Mn_2O_2Θ_5$. In dem Silberoxyde ist aller Sauerstoff negativ-activ, es ist AgΘ. Kommt nun Wasserstoffsuperoxyd mit Bleisuperoxyd, Uebermangansäure, Silberoxyd u. s. w. zusammen, so gleicht sich der positiv-active Sauerstoff des ersteren mit dem negativ-activen Sauerstoffe des letzteren zu gewöhnlichem inactiven Sauerstoff aus, der als Gas entweicht. Die Ausgleichung findet nach Aequivalenten beider statt; z. B. HO⊕ und AgΘ geben: HO und Ag und 2 O.

Die katalysirende Wirkung, welche Platin, Kohle, Blutfibrin, Blutkörperchen auf Wasserstoffsuperoxyd ausüben (siehe oben) hat nach Schönbein darin ihren Grund, dass diese Körper die Fähigkeit besitzen, den positiv-activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds, das Antozon, in negativ-activen, in Ozon, umzuwandeln. In dem Maasse, als diese Umwandlung erfolgt, gleicht sich der entstandene negativ-active Sauerstoff mit dem noch unveränderten positiv-activen aus, bis zur vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds (Seite 177).

Die fragliche umwandelnde Wirkung des Platins, der Blutkörperchen u. s. w. zeigt sich recht deutlich, wenn Körper vorhanden sind, welche durch Ozon oxydirt werden, es wird dann deren Oxydation veranlasst. Eine weingeistige Lösung von Guajacharz (Guajactinctur) wird nicht durch Wasserstoffsuperoxyd gebläut, aber durch Ozon; giebt man daher zu der Guajactinctur etwas Wasserstoffsuperoxyd und setzt man dann ein wenig Platinmohr, oder Blutkörperchen, oder einen anderen der katalysirenden Körper hinzu, so tritt augenblicklich Bläuung ein [1]. — Die blaue, verdünnte Lösung von Indigo in concentrirter Schwefelsäure (Indigolösung) wird durch Wasserstoffsuperoxyd nur sehr langsam entfärbt; mischt man aber der mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Indigolösung einen katalysirenden Körper bei, so verschwindet die blaue Färbung sehr rasch, wie durch Ozon. — Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht, oder doch sehr langsam zersetzend auf Jodkalium, während Ozon aus dem Salze sogleich Jod abscheidet, indem es das Kalium oxydirt; giebt man daher zu einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung von Jodkalium Platinmohr, Blutkörperchen u. s. w., so wird augenblicklich Jod aus dem Jodkalium frei. Für freies Jod haben wir bekanntlich im Stärkekleister ein höchst empfindliches Erkennungsmittel; mischt man der Jodkaliumlösung etwas Stärkekleister bei, so zeigt sich auf Zusatz des Platins, der Blutkörperchen u. s. w. sofort die tiefblaue Farbe der Jodstärke.

Wir haben oben gesehen, dass das Wasserstoffsuperoxyd in vielen Fällen als kräftiges Oxydationsmittel auftritt. Bei diesen Oxydationen geht entweder das Antozon desselben unverändert in das entstehende Oxyd ein, so bei der Oxydation des Baryts zu Bariumsuperoxyd, oder das Antozon

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 323.

wird dabei zu inactivem Sauerstoff, so bei der Oxydation von Zink zu Zinkoxyd, oder das Antozon wird in Ozon verwandelt, es entsteht ein Ozonid, so bei der Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd. In dem letzteren Falle kann nun, unter Umständen, das Ozon des anfangs entstehenden Ozonids sich mit dem noch unveränderten Antozon des Wasserstoffsuperoxyds zu inactivem Sauerstoff ausgleichen. Setzt man einige Tropfen einer Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig), zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht ein brauner Niederschlag von Bleisuperoxyd, ein Ozonid, ein Beweis, dass das Bleioxyd des Salzes das Antozon des Wasserstoffsuperoxyds in Ozon verwandelt; das braune Bleisuperoxyd verschwindet aber sofort, es entsteht weisses Bleioxydhydrat, indem sein Ozon mit dem Antozon des Wasserstoffsuperoxyds sich zu inactivem Sauerstoff ausgleicht, welcher entweicht. Wurde der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds etwas jodkaliumhaltiger Stärkekleister zugesetzt, so giebt sich das Entstehen des Bleisuperoxyds durch Blauwerden der Flüssigkeit zu erkennen, denn das Ozon des Bleisuperoxyds scheidet Jod aus dem Jodkalium ab, wie es freies Ozon thut. — Auf gleiche Weise veranlasst eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul die Bildung von blauer Jodstärke in der mit jodkaliumhaltigem Kleister versetzten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd; das Eisenoxydul des Salzes wirkt ozonisirend auf das Antozon des Wasserstoffsuperoxyds, es wird zu Eisenoxyd, einem Ozonide, das Jod aus Jodkalium frei macht (Seite 176)[1].

Der eben besprochenen oxydirenden Wirkung, welche Wasserstoffsuperoxyd auf Eisenoxydulsalz ausübt, oder, was dasselbe, der ozonisirenden Wirkung des Eisenoxyduls auf das Antozon des Superoxyds steht die desoxydirende Wirkung des Superoxyds auf Eisenoxydsalze gegenüber. Mischt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit der Lösung von rothem Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanid), so entsteht eine braune Flüssigkeit, fügt man dann eine säurefreie Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so scheidet sich sogleich Berlinerblau aus, in Folge davon, dass das Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz desoxydirt wird, indem das Ozon des Eisenoxyds und das Antozon des Wasserstoffsuperoxyds zu inactivem Sauerstoff sich ausgleichen.

Je nach den Umständen kann also das Wasserstoffsuperoxyd oxydirend und desoxydirend wirken. Wodurch die Richtung der Wirkung bestimmt wird, lässt sich durchaus nicht in allen Fällen sagen, ist häufig dunkel. Oft macht sich aber das sogenannte prädisponirende Vereinigungsstreben, namentlich der Säuren und Basen, geltend, es steigert, erleichtert die Wirkung und bestimmt, wie weit die Wirkung geht. Giebt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine Lösung von Chromsäure oder, was dasselbe, von zweifach-chromsaurem Kali, so färbt sich die Lösung schön blau, was man der Bildung von Ueberchromsäure, also einer Oxydation zuschreibt, allmälig aber verschwindet diese Färbung, stellt sich die grüne Färbung einer Chromoxydsalz-Lösung ein, erfolgt also Desoxydation, natürlich unter Entwickelung von indifferentem Sauerstoff. Weshalb sich nicht sogleich das Ozon der Chromsäure und das Antozon des Wasserstoffsuperoxyds zu inactivem Sauerstoffe ausgleichen, weshalb erst Oxydation der Chromsäure zu Ueberchromsäure stattfindet, ist nicht

[1]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 80.

zu sagen. Dass die Schwefelsäure (oder eine andere Säure) die Desoxydation bis zu Chromoxyd, einer Base, bedingt, geht daraus hervor, dass nur Desoxydation bis zu unlöslichem braunen oder gelben chromsauren Chromoxyd erfolgt, wenn schwefelsäurefreie Chromsäure zu einer nicht sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gegeben wird [1]). — Giebt man zu einer alkalischen Lösung von Chromoxyd (Lösung von Chromoxydhydrat in Kalilauge) Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine gelbe Lösung von chromsaurem Kali. Während also das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Flüssigkeit die Chromsäure zu Chromoxyd desoxydirt, oxydirt dasselbe in alkalischer Flüssigkeit das Chromoxyd zu Chromsäure. So wirkt im Allgemeinen das Wasserstoffsuperoxyd desoxydirend auf Säuren, welche in saurer Lösung Neigung haben, Sauerstoff abzugeben, um basische Oxyde zu bilden, die sich mit den vorhandenen Säuren verbinden; oxydirend auf Oxyde, welche in alkalischer Lösung begierig sind, Sauerstoff aufzunehmen, um sich in Säuren zu verwandeln (Lenssen [2]).

Es ist oben, als von den oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds die Rede war, gesagt worden, dass das Superoxyd aus Jodwasserstoffsäure Jod ausscheide. Es muss also den Wasserstoff der Wasserstoffsäure oxydiren (HJ und $HO_2 = 2HO$ und J). Uebergiesst man aber fein zertheiltes Jod mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht unter Entwickelung von Sauerstoffgas eine Lösung von Jodwasserstoffsäure, aus welcher das noch vorhandene freie Jod durch Erhitzen entfernt werden kann. Das Jod muss also dem Wasserstoffsuperoxyde Wasserstoff entziehen (J und $HO_2 = HJ$ und $2O$). Hier zeigen sich also wiederum zwei einander entgegengesetzte Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds; in dem einen Falle zersetzt das Superoxyd Jodwasserstoffsäure, in dem anderen Falle bildet es Jodwasserstoffsäure. Schönbein hat gefunden, dass in stark verdünnten Lösungen Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffsuperoxyd neben einander bestehen können und dass aus diesem Grunde Jodwasserstoffsäure durch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden kann. Auffallend ist ohne Frage, dass das Jod dem Wasserstoffsuperoxyde den Wasserstoff zu entziehen vermag, während es doch auf Wasser nicht in gleicher Weise wirkt. Nach Schönbein erklärt sich die Sache sehr einfach, wenn man das Jod für einen sauerstoffhaltigen Körper nimmt, nämlich für die sauerstoffreichere Sauerstoffverbindung eines unbekannten Elementes, dessen sauerstoffärmere Verbindung das ist, was wir Jodwasserstoffsäure nennen. Beim Zusammentreffen von Jod und Wasserstoffsuperoxyd gleicht sich dann der in jenem als Ozon vorhandene Antheil Sauerstoff mit dem Antozon des letzteren zu inactivem Sauerstoff aus, es findet Desoxydation zu dem statt, was wir jetzt für Jodwasserstoffsäure halten. Bei der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch Wasserstoffsuperoxyd erfolgt, umgekehrt, Oxydation jener durch Jod.

Wir wissen, dass beim Eintragen von Jod in Kalilauge Jodkalium und jodsaures Kali entstehen, dass überhaupt beim Zusammenbringen von alkalischen Laugen und Jod, Jodmetalle und jodsaures Metalloxyd gebildet werden. Giebt man nun aber zu Kalilauge (Natronlauge u. s. w.) Wasser-

[1]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 257; Aschoff, ebend. Bd. LXXXI, S. 401.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 278.

stoffsuperoxyd und trägt man dann Jod ein, so findet augenblicklich stürmische Entwickelung von Sauerstoff statt und die Flüssigkeit enthält nur Jodkalium, kein jodsaures Kali. Man kann annehmen, dass auch hier, durch Einwirkung des Jods auf das Kali, zuerst Jodkalium und jodsaures Kali entstehen, dass aber das jodsaure Kali und das Wasserstoffsuperoxyd sich sogleich zersetzen in Jodkalium, inactiven Sauerstoff und Wasser. Schönbein hält indess diese Erklärung nicht für zulässig, er meint, man müsse sagen, das Kali werde durch das Wasserstoffsuperoxyd zerlegt und dessen Kalium trete an das Jod, doch sei diese Zersetzung des Kalis stark zu bezweifeln. Er erklärt den Vorgang, wie oben die Bildung der Jodwasserstoffsäure durch Wasserstoffsuperoxyd; das Ozon des Jods bilde mit dem Antozon des Wasserstoffsuperoxyds inactiven Sauerstoff, die aus dem Jod entstehende sauerstoffärmere Verbindung vereinige sich mit dem Kali zu dem Salze, was wir Jodkalium nennen [1]).

Unterchlorige Säure wirkt im hohen Grade oxydirend, enthält, nach Schönbein, den Sauerstoff als Ozon. Giebt man zu einer alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron oder zu einer Lösung von unterchloriger Säure und kohlensaurem Natron Wasserstoffsuperoxyd in hinreichender Menge, so erfolgt die oben besprochene Ausgleichung von Ozon und Antozon zu inactivem Sauerstoff, welcher entweicht; die Flüssigkeit enthält dann nicht mehr unterchlorige Säure und Wasserstoffsuperoxyd, sie enthält Chlornatrium: NaO, ClO und $2 HO_2 = NaCl$ und $2 HO$ und $4 O$. Schönbein findet es nun sehr auffallend, dass neben dem Sauerstoffe der unterchlorigen Säure auch der des Natrons durch das Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzt werde und sagt, dass sich der Vorgang natürlicher erkläre, wenn man das Chlor für eine Sauerstoffverbindung nehme [2]).

Verschiedene der im Vorstehenden besprochenen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und anderen Körpern können nun als Mittel dienen, das Vorhandensein selbst nur geringer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Obgleich auch hiervon schon bei Sauerstoff (Seite 176 u. f.) die Rede gewesen ist, so wird doch die folgende übersichtliche Zusammenstellung der Erkennungsmittel (Reagentien) auf das Superoxyd hier ganz am Platze sein.

Mischt man zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, und welche nicht sauer ist, einige Tropfen frisch bereiteten jodkaliumhaltigen Stärkekleister (gewöhnlich Jodkaliumkleister genannt) und setzt man dann eine sehr geringe Menge verdünnter Eisenvitriollösung hinzu, so wird die Flüssigkeit blau. Saure Reaction mindert die Empfindlichkeit der Reaction, weil Säuren die Zersetzbarkeit des Superoxyds mindern (Schönbein [3]). Ozon, Chlor, Untersalpetersäure, Salpetrigsäure-Salze, Jodsäure

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 396.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 269. Ich will bemerken, dass sich die fragliche Wirkung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und unterchlorigsaurem Natron auch ohne Desoxydation des Natrons durch das Superoxyd erklären lässt. Das Wasserstoffsuperoxyd und die unterchlorige Säure des Salzes zersetzen sich wechselseitig: ClO und $HO_2 = Cl$ und HO und $2O$; das Chlor wirkt sofort auf das Natron, bildet unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium; die Säure des unterchlorigsauren Natrons wird gleichfalls zersetzt und so fort. Auf diese Weise kann man auch die oben besprochene Wirkung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und jodsaurem Kali erklären, deren Endresultat Jodkalium ist.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 65.

bläuen Jodkaliumkleister ohne Zusatz von Eisenvitriollösung, unterscheiden sich also dadurch vom Wasserstoffsuperoxyde.

Giebt man zu einer Flüssigkeit, worin sich Wasserstoffsuperoxyd befindet, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessig, dann einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleister und hierauf verdünnte Essigsäure, so bläut sich die Flüssigkeit (Schönbein [1]).

Aus einer gemischten verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanid (rothem Blutlaugensalz) und Eisenoxydsalz (oder Eisenchlorid) wird auf Zusatz einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, Berlinerblau abgeschieden. Die Flüssigkeiten müssen möglichst neutral sein (Schönbein).

Eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt.

Macht man eine Flüssigkeit, worin sich Wasserstoffsuperoxyd befindet, durch Indigolösung schwach blau, so findet Entfärbung statt, auf Zusatz von etwas Eisenvitriol.

Wird sehr verdünnte Guajactinctur mit einer Flüssigkeit geschüttelt, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, so bläut sie sich auf Zusatz von Eisenvitriol.

Uebergiesst man eine Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, und welche sauer gemacht ist, in einer Glasröhre mit Aether, lässt man dann durch den Aether hindurch einen Tropfen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in die wässerige Lösung fallen und schüttelt man, so erscheint der Aether, nachdem er sich von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat, blau gefärbt.

Die Vorgänge, durch welche die angeführten Reactionen hervorgerufen werden, sind oben, theilweis auch schon bei Sauerstoff, erläutert worden (Seite 177). Es ist vielleicht überflüssig zu sagen, verdient aber die vollste Beachtung, dass man bei dem Anfragen auf muthmaasslich vorhandene sehr kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, die reagirenden Körper in Hinsicht auf Menge mit grosser Umsicht anzuwenden habe, nämlich in sehr verdünnten Lösungen. Eine gewisse Menge von Uebermangansäure erfordert eine gewisse Menge von Wasserstoffsuperoxyd, um entfärbt zu werden; wird daher die rothe saure Lösung von übermangansaurem Kali zu dunkel genommen, so bleibt sie roth auf Zusatz einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, wenn die Menge des Superoxyds zur Entfärbung nicht ausreicht. So ist es auch mit der Indigolösung. Eine gewisse Menge von Jod kann nur eine gewisse Menge von Stärkekleister erkennbar blau färben, bei einer zu grossen Menge des letzteren ist die Färbung nicht mehr sichtbar. Man sei daher mit dem Zusatz von Jodkaliumkleister sehr vorsichtig, wenn es sich um Auffindung von Spuren des Superoxyds handelt. Auch die erregenden Substanzen, wie Eisenvitriol, Bleiessig, dürfen in solchem Falle nur in äusserst kleinen Mengen genommen werden.

Durch manche der Reactionen lässt sich, nach Schönbein, noch weniger als ein Milliontel Wasserstoffsuperoxyd erkennen, namentlich sind die Reactionen mit Jodkaliumkleister und Eisenvitriol, Jodkaliumkleister und Bleiessig ausserordentlich empfindlich. Für Fälle, wo der Jodkalium-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 129.

kleister seine Wirkung versagt, weil das aus dem Jodkalium freigemachte Jod nicht zum Bläuen des Kleisters, sondern anderweit verwandt wird, kann Indigolösung in Verbindung mit Eisenvitriol benutzt werden. In einer Flüssigkeit z. B., welche neben einer sehr geringen Menge Wasserstoffsuperoxyd, Harnsäure oder deren Salze enthält, lässt sich das Superoxyd durch Jodkaliumkleister und Eisenvitriol nicht nachweisen, weil das Jod auf die Harnsäure wirkt, nicht den Kleister färbt. Durch Indigolösung und Eisenvitriol ist aber das Superoxyd in dieser Flüssigkeit nachweisbar. Neuerlichst hat Schönbein [1]) gefunden, dass Indigolösung, welche durch Wasserstoffsupersulfid entfärbt ist, in den angegebenen Fällen ebenfalls als Erkennungsmittel des Wasserstoffsuperoxydes dienen kann. Eine solche entfärbte Indigolösung wird nämlich sofort blau, wenn man sie mit einer Flüssigkeit vermischt, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, und wenn man dann ein wenig Eisenvitriollösung zufügt. Das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd im Harne ist auf diese Weise von Schönbein erkannt worden.

Die üblichste Probe auf Wasserstoffsuperoxyd ist die Probe mit chromsaurem Kali und Aether, aber sie steht den meisten anderen Proben hinsichtlich der Empfindlichkeit nach. Man nehme auch hier die Lösung des Chromsäure-Salzes sehr verdünnt, setze erst mehr davon zu, wenn sich Wirkung zeigt.

Wie Chromsäure ein Erkennungsmittel für Wasserstoffsuperoxyd ist, so kann begreiflich Wasserstoffsuperoxyd auch als Erkennungsmittel der Chromsäure dienen. So in anderen Fällen. Eine, Wasserstoffsuperoxyd enthaltende, durch Indigolösung eben sichtbar gebläute Flüssigkeit wird, wie oben angegeben, auf Zusatz von Eisenvitriol entfärbt. Gleich dem Eisenvitriol wirken auch andere Substanzen, z. B. Platin, Blutkörperchen; man hat deshalb eine durch Indigolösung schwach gebläute Lösung von Wasserstoffsuperoxyd als Erkennungsmittel von Blutkörperchen, nämlich von Blut (Blutflecken) vorgeschlagen. Auch bei der Probe mit Jodkaliumkleister wirken Blutkörperchen wie Eisenvitriol. Mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte, sehr verdünnte, etwa 1 Proc. Harz enthaltende Guajactinctur ist ein äusserst empfindliches Mittel zur Erkennung von Substanzen, welche katalysirend auf das Superoxyd wirken (Schönbein [2]).

Da die Wechselwirkung zwischen Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung Mn_2O_7 und $5HO_2 = 2MnO$ und $5HO$ und $10O$ erfolgt (Seite 297), jedes Aequivalent Ozon-Sauerstoff der Uebermangansäure also ein Aequivalent Antozon-Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zu inactivem Sauerstoff ausgleicht, da die Wechselwirkung selbst in höchst verdünnten Lösungen stattfindet und das Ende derselben durch Verschwinden oder Auftreten der rothen Färbung der Lösung der Uebermangansäure mit der grössten Sicherheit sich erkennen lässt, so dient die Uebermangansäure als Mittel, die Menge von vorhandenem Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen. Giebt man nämlich zu einer gewogenen oder pipettirten Menge einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, nachdem dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure stark sauer gemacht ist, eine Lösung von über-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCII, S. 145 u. f.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 323.

mangansaurem Kali, deren Oxydationsvermögen ermittelt ist, nach und nach aus einer Maassröhre hinzu, so verschwindet die rothe Farbe dieser Lösung so lange, als noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, und nach beendeter Zersetzung färbt ein einziger überschüssiger Tropfen der Lösung die Flüssigkeit röthlich [1]). Der Gehalt der Lösung an oxydirendem Sauerstoff, das Oxydationsvermögen, ist leicht durch Oxalsäure zu finden; die Anzahl Cubikcentimeter der Lösung, welche zur Oxydation von 63 Oxalsäure erfordert werden, enthalten 8 oxydirenden Sauerstoff und diese entsprechen 17 Wasserstoffsuperoxyd. Bei einem Versuche erforderten 10 CC. einer Zehntel-Oxalsäurelösung, also 63 Milligrm. Oxalsäure, nach gehörigem Ansäuern mit Schwefelsäure, 5,6 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis zur Beendigung der Oxydation, das heisst, bis zum Eintreten der Färbung. 5,6 CC. dieser Lösung entsprechen daher 17 Milligrm. Wasserstoffsuperoxyd. 10 CC. einer nach Duprey bereiteten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, angesäuert, bedurften von der Lösung des übermangansauren Kalis 11 CC. zur Zersetzung des Superoxyds. Die 11 CC. entsprechen 33 Milligrm. Wasserstoffsuperoxyd (5,6 : 17 = 11 : 33). In den 10 CC. der Wasserstoffsuperoxydlösung, also in 10000 Milligrm., waren daher 33 Milligrm. Superoxyd enthalten, dies ist 3,3 Promille oder 0,33 Procent. 10 Grm. einer durch Auflösen von Bariumsuperoxyd in sehr verdünnter Salzsäure bereiteten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erforderten 70 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis. Der Gehalt der Lösung an Superoxyd war daher 2,1 Procent.

Es ist bei Sauerstoff die höchst bemerkenswerthe Eigenschaft dieses Elementes angeführt worden, im positiv-activen Zustande, als Antozon, unmittelbar mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd zu bilden (Seite 175). Lässt man das aus Bariumsuperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure entwickelte antozonhaltige Sauerstoff auf Wasser wirken, so entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Wäre das Gas reich an Ozon zu erhalten, so würde dies der beste Weg zur Darstellung einer reinen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd sein. — Zerreibt man den, antozonhaltigen, Flussspath von Wölsendorf mit Wasser, so kommt Wasserstoffsuperoxyd in das Wasser (Seite 187).

Aus der Fähigkeit des Antozons, Wasser in Wasserstoffsuperoxyd umzuwandeln, erklärt sich, dass Wasserstoffsuperoxyd überall da entsteht, wo bei Gegenwart von Wasser Polarisation des inactiven Sauerstoffs in negativ-activen und positiv-activen Sauerstoff, in Ozon und Antozon, stattfindet, die Spaltung der Molecule des inactiven Sauerstoffs in negativ-polare und positiv-polare Atome erfolgt. So bildet sich Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers, der Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, weil dabei ein Theil des Sauerstoffs in Ozon und Antozon übergeht. Das Ozon bleibt frei, das Antozon tritt an Wasser. Wird trockenes Sauerstoffgas durch Elektrisiren polarisirt, so giebt das Gas beim Zusammentreffen mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd (Seite 178).

Da, nach Schönbein, jeder Oxydation die Polarisation des inactiven

[1]) Bisweilen zeigt sich dieselbe Erscheinung, welche man beim Titriren von Oxalsäure mit übermangansaurem Kali wahrnimmt, werden nämlich die zuerst zugegebenen Tropfen der Lösung des übermangansauren Kalis nicht sofort entfärbt; die Entfärbung stellt sich aber bald ein und geht dann regelmässig vor sich auf weiteren Zusatz.

Sauerstoffs vorangeht, so entsteht bei jeder Oxydation Wasserstoffsuperoxyd, sobald Wasser vorhanden ist. Der Oxydationsprocess ist also eine Quelle von Wasserstoffsuperoxyd; der oxydirbare Körper veranlasst die Polarisation des Sauerstoffs, der negativ-polare Sauerstoff, das Ozon, dient zur Oxydation der Körper, der positiv-polare, das Antozon, bildet mit dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd, das sich dann mehr oder weniger an der Oxydation betheiligt. Man kann sagen, die Neigung des Wassers, mit Antozon Superoxyd zu geben, unterstützt die polarisirende Wirkung der oxydirbaren Körper. Auf diese Weise entsteht Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Oxydation des Phosphors, der Metalle, der organischen Substanzen. Lässt man Phosphorstangen, theilweis mit Wasser bedeckt, in einer Flasche sich langsam oxydiren, wie es zur Bereitung von ozonhaltiger Luft geschieht, so kommt Wasserstoffsuperoxyd in das Wasser (Seite 182). — Schüttelt man oxydirbare Metalle, fein zertheilt, als Feilspähne oder Drehspähne, oder pulverige Amalgame derselben, mit etwas Wasser in einer lufthaltigen Flasche, so zeigt sich sehr bald Wasserstoffsuperoxyd im Wasser. Angesäuertes Wasser fördert die Bildung des Superoxyds bei denjenigen Metallen, welche sich in basische Oxyde verwandeln, weil die Säure durch prädisponirendes Vereinigungsstreben die Oxydation fördert. — Aether, in lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, wird wasserstoffsuperoxydhaltig; Gerbsäure, Gallussäure, Indigweiss, wenn sie sich in alkalischen Lösungen durch den Sauerstoff der Luft oxydiren, organische Stoffe, wenn sie verwesen, geben Veranlassung zur Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd (siehe unten).

Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen, von Schönbein in kaum zählbaren Fällen durch die oben angeführten, meist von ihm gefundenen empfindlichen Erkennungsmittel des Superoxyds nachgewiesen, hat denselben eben zu der Ansicht geführt, dass der gewöhnliche, der inactive Sauerstoff niemals Oxydationen bewirke, dass stets Polarisation des Sauerstoffs in Ozon und Antozon erfolgen müsse, solle Oxydation stattfinden.

Wie viel Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen sich zeigt und sich erhält, ist davon abhängig, wie viel davon unter den betreffenden Umständen entstehen und bestehen kann. Einige Beispiele werden ersehen lassen, was auf die Menge des auftretenden Superoxyds von Einfluss ist. Die langsame Oxydation von Zink und Blei, bei Gegenwart von Wasser auf oben angegebene Weise bewerkstelligt, liefert mehr Superoxyd als die langsame Oxydation des Phosphors; weshalb? An der Oxydation des Phosphors nimmt das entstehende Superoxyd kräftig Theil, der Phosphor wird weniger durch das Ozon, als durch das Superoxyd oxydirt, daher kann nicht viel des Superoxyds übrig bleiben. Bei der Oxydation der Metalle ist vorzugsweise das Ozon, weniger das Wasserstoffsuperoxyd thätig, dies bleibt daher zum grössten Theile unzersetzt. Würde nicht bei der Oxydation des Phosphors das entstandene Wasserstoffsuperoxyd zu dem Oxydationsprocesse verwandt, so könnte dieser Process nicht eine Quelle von Ozon sein, denn Ozon und Wasserstoffsuperoxyd vermögen nur in grosser Verdünnung neben einander zu bestehen, und ebenso könnte die Oxydation der Metalle keine Quelle von Wasserstoffsuperoxyd sein, würde nicht das Ozon rasch von den Metallen weggenommen. Je mehr also freies Ozon bei einer Oxydation auftritt, desto weniger Wasserstoffsuperoxyd zeigt sich. — Es

ist oben bemerkt worden, dass bei der fraglichen langsamen Oxydation von Metallen, das Vorhandensein von Säure die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in der Regel fördere; das Eisen gehört zu den Metallen welche eine Ausnahme machen. Schüttelt man Eisen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, so ist in dem Wasser keine Spur Wasserstoffsuperoxyd aufzufinden, weil das entstehende schwefelsaure Eisenoxydul durch Wasserstoffsuperoxyd in Eisenoxydsalz verwandelt wird.

Erfolgen Oxydationen bei höherer Temperatur, so können sich nur geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erhalten, weil das Superoxyd bei höherer Temperatur nur in sehr verdünnten Lösungen bestehen kann. Dass aber bei Oxydationen in höherer Temperatur Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, hat Schönbein[1]) dargethan. Schüttelt man Phosphor mit Luft und siedend heissem Wasser, so lässt sich in dem erkalteten Wasser das Superoxyd nachweisen. Eben so entsteht es, wenn die Oxydation von Gerbsäure, Indigweiss u. s. w. in siedendem alkalischen Wasser erfolgt. Bringt man eine Spirale von Platindraht erhitzt in eine Flasche, auf deren Boden sich Aether befindet, so erfolgt auf dem Platin eine langsame Verbrennung des Aethers und es kommt Wasserstoffsuperoxyd in den Aether. Selbst bei lebhaftem Verbrennen der Körper, wo das meiste Antozon eben so rasch zerstört wird, als es gebildet wird, kann das Auftreten von Antozon durch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden, wenn man Sorge trägt, die vollständige Umwandlung des Antozons in inactiven Sauerstoff so viel als es geschehen kann, zu hindern.

Dass auch bei Oxydationen, wenn sie ohne erhebliche Steigerung der Temperatur vor sich gehen, doch verhältnissmässig nur verdünnte Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds erhalten werden, ist darin begründet, dass das Superoxyd sich an der Oxydation betheiligt, und neben Ozon nicht in grösserer Menge bestehen kann, wie es schon oben hervorgehoben wurde. In manchen Fällen lassen sich indess Oxydationen so ausführen, dass eine Lösung des Superoxyds resultirt, concentrirt genug um brauchbar zu sein. Schüttelt man z. B. 100 Grm. eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Bleiamalgams in einer Literflasche mit 200 Grm. Wasser, das mit 2 Grm. Schwefelsäure angesäuert ist, so zeigt sich schon nach 10 bis 12 Minuten das Wasser milchicht trübe, von entstandenem schwefelsauren Bleioxyd, und enthält dann Wasserstoffsuperoxyd genug, um durch alle Reagentien erkannt zu werden. Die Schwefelsäure ist durch Barytwasser zu beseitigen, wenn erforderlich. — Bringt man pulvriges Zinkamalgam locker in einen Glastrichter mit enger Ausflussmündung und lässt man einen dünnen Strahl Wasser durch das Amalgam fliessen, so dass Wasser und Luft zugleich einwirken, so kommt Wasserstoffsuperoxyd in das Wasser und durch wiederholtes Aufgiessen lässt sich die Lösung bis zu einem gewissen Grade verstärken. Man bereitet das Amalgam, indem man 100 Quecksilber und 100 Zinkspähne in einem Becherglase mit schwefelsäurehaltigem oder salzsäurehaltigem Wasser übergiesst und umrührt und dann aus dem Amalgame die Säure durch Auswaschen entfernt. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass dies Amalgam auch Wasserstoffsuperoxyd liefert, wenn man es mit etwas Wasser in einer lufthaltigen Flasche schüttelt. — Die durch langsames Verbrennen von Aetherdampf auf heissem Platin

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 14.

(oder erhitztem Bimsstein, Böttger) entstehende Aetherlösung des Wasserstoffsuperoxyds ist ohne weiteres anwendbar bei der Prüfung auf Chromsäure.

v. Babo [1]), welcher, die Existenz des Antozons bezweifelnd, der Meinung ist, das sogenannte Antozon sei wahrscheinlich Wasserstoffsuperoxyd, hält dafür, dass das Wasserstoffsuperoxyd, welches sich bei Oxydationen bilde, seine Entstehung der Wirkung des Ozons auf Wasser verdanke. Ozon, nämlich ozonisirter Sauerstoff, vermöge allerdings nicht Wasser in Superoxyd zu verwandeln, aber sei gleichzeitig ein anderer oxydirbarer Körper vorhanden, so werde mit diesem zugleich auch Wasser oxydirt. Als Analogon führt er die Oxydation des mit Silber legirten Platins durch Salpetersäure auf.

Weltzien [2]) hält die Annahme besonderer Zustände des Sauerstoffs in Verbindungen für unzulässig, auch nicht für nothwendig, da sich nach ihm die Reactionen beim Zusammentreffen der sogenannten Ozonide und Antozonide durch Wechselzersetzung erklären lassen, wenn man gewisse Lagerungen der Atome in den Verbindungen voraussetzt. Von den gegebenen Beispielen, wie man sich die Lagerung und Reaction denken könne, mag das folgende aufgeführt werden:

$$\left.\begin{matrix} PbO_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + O_4$$

Bleisuperoxyd Wasserstoffsuperoxyd Bleioxyd Wasser Sauerstoff.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm., II. Supplementbd., S. 265. Die Abhandlung enthält die Resultate sehr interessanter Versuche über Ozon, die ich zur Ergänzung des Capitels vom Ozon gleich hier mittheilen will. In ozonisirtem Sauerstoffgase, mittelst des S. 180 beschriebenen Apparats erhalten, konnte auch v. Babo keinen Wasserstoff nachweisen (S. 171). — Der Betrag der Ozonisirung des Sauerstoffgases bleibt sich innerhalb der Temperaturen — 19° und + 95° C. so gut wie gleich; bei höherer Temperatur wird er geringer, über 130° C. hört die Ozonisation fast ganz auf. — Mit der Verminderung des Druckes nimmt die Menge des entstehenden Ozons etwas ab. — Verstärkung der elektrischen Spannung über einen gewissen Punkt steigert die Ozonisation nicht erheblich. — Die schon von Tait und Andrews beobachtete Verdichtung des Sauerstoffgases bei dem Ozonisiren (S. 182) fand auch v. Babo; während aber Jene von einer Verminderung des Volumens um $1/2$ des Sauerstoffvolumens reden, schätzt v. Babo die Zusammenziehung auf höchstens $1/100$. Durch Erhitzen erhält das ozonisirte Gas das frühere Volumen wieder, weil das Ozon zerstört wird. — Temperaturerniedrigung auf — 40° C., bei einem Drucke von $3\,1/2$ Atmosphären, vermag das Ozon nicht zu verdichten. — Ueber einem feuchten Gemenge von Jodkalium und Aetzkali lässt sich Sauerstoffgas vollständig in Ozon verwandeln, das heisst zum Verschwinden bringen. — Gewichtige Gründe sprechen gegen die Existenz des Antozons, nämlich gegen die Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs in negativ- und positiv-polaren Sauerstoff. Man erzeugt z. B. durch negative und positive Elektricität gleiche Mengen von Ozon im Sauerstoffgase, und das durch Elektricität veränderte Sauerstoffgas wirkt nicht desoxydirend auf eine Lösung von Uebermangansäure, wie es der Fall sein müsste, wenn es Antozon enthielte; es wirkt aber sofort sehr kräftig desoxydirend, wenn sich Wasserstoffsuperoxyd gebildet hat, in Folge der Oxydation eines oxydirbaren Körpers durch das vorhandene Ozon (s. im Texte). — Ferner: v. Babo u. Claus: Ueber das Volumen des Ozons, a. a. O. S. 297. — Soret: Ueber das volumetrische Verhalten des Sauerstoffs, Pogg. Annal. Bd. CXXI, S. 268. Ozonhaltiger Sauerstoff erleidet eine erhebliche Volumenverminderung, wenn man ihn mit oxydirbaren Körpern behandelt (schon von Tait und Andrews beobachtet); Theoretische Betrachtungen. — Clausius: Ueber den Unterschied zwischen activem und gewöhnlichem Sauerstoff. Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 644; Bd. CXXI, S. 250. — Brodie: Pogg. Annal. Bd. CXX, S. 294. — 2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 121.

Die zersetzende Wirkung derjenigen Körper, welche unverändert bleiben, wenn sie Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, ist nach Weltzien Contactwirkung, ähnlich der, wie sie Braunstein, Kupferoxyd u. s. w. beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali ausüben[1]).

Die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds beschränkt sich bis jetzt fast nur auf die Laboratorien der Chemiker. Man hat die Lösung desselben als Heilmittel verwendet, innerlich bei Krankheiten typhösen Charakters, auch äusserlich zu Waschungen. Thénard empfahl es in sehr verdünnter Lösung zur Restauration alter, durch Schwefelwasserstoff gedunkelter Oelgemälde; es verwandelt nämlich das schwarze Schwefelblei in weisses schwefelsaures Bleioxyd. Die Gegenwart von Chlorbarium in der Lösung soll nicht schaden, die Lösung kann also durch Auflösen von Bariumsuperoxyd in sehr verdünnter Salzsäure dargestellt werden, wird aber jetzt wohl zweckmässiger nach dem Verfahren von Duprey bereitet. Es ist möglich, dass später das Superoxyd als Oxydationsmittel, als Bleichmittel, ausgedehntere Anwendung erleidet; es hat vor Chlor den Vorzug, dass bei seiner Verwendung keine Säure entsteht.

[1]) Vergleiche auch Brodie: Pogg. Annal. Bd. CXX, S. 294.

Stickstoff.

Literatur: Lavoisier: Crell's Annal. 1788, Bd. II, S. 426. — Berthollet: Scherer's Journ. Bd. I, S. 518. — Lavoisier: Crell's neueste Entdeckungen Bd. II, S. 125. — Cavendish: Crell's Annal. 1786, Bd. I, S. 99. — Berthollet: Crell's Annal. 1791, Bd. II, S. 169.

Nitrogenium. Zeichen: N. — In Frankreich *Azote* (Azotum); Zeichen: Az. — Mischungsgewicht, Aequivalent, Atomgewicht: 14 (H = 1) oder 175 (O = 100). — Die Chemiker, welche N (^{v}N, 1 Vol.-Atom) = 87,5 nehmen (O = 100), bezeichnen das Mischungsgewicht und Aequivalent mit Ɨ (1 Doppel-Atom, 1 Aeq.-Atom). — Specifisches Gewicht 14 (gleich dem Atomgewichte, Wasserstoff = 1), 0,9713 (atmosphärische Luft = 1, gefunden), 0,9674 (atmosphärische Luft = 1, berechnet aus dem Atomgewichte), 0,875 (Sauerstoff = 1, berechnet).

Der Stickstoff ist, wie der Sauerstoff und Wasserstoff, ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Das Gas unterscheidet sich vom Sauerstoffgase dadurch, dass es das Verbrennen nicht unterhält, vom Wasserstoffgase dadurch, dass es nicht brennbar ist, vom Kohlensäuregase, dem ebenfalls die Fähigkeit abgeht, das Verbrennen zu unterhalten und zu brennen, dadurch, dass es von alkalischen Basen, wie Kalk, Natron, Kali nicht absorbirt wird.

Rutherford fand 1772, dass atmosphärische Luft, in welcher ein Thier geathmet hatte, nachdem sie zur Abscheidung der Kohlensäure mit Kalkwasser geschüttelt war, weder zum ferneren Einathmen taugte, noch das Verbrennen unterhalten konnte und schloss daraus, solche Luft sei ein eigenthümliches Gas. Bald darauf erkannten Scheele und Lavoisier, dass die atmosphärische Luft aus Sauerstoffgas und diesem Gase bestehe und dass es zurückbleibe, wenn der Luft das Sauerstoffgas entzogen werde. Lavoisier gab dem Gase den Namen *Azote* (α privativum und ξωη, Leben), weil es unfähig ist, das Leben zu unterhalten. Nach diesem Namen wurde das deutsche Wort Stickstoff gebildet. Chaptal nannte es später *Nitrogène* (von *Nitrum*, Salpeter, und γεννάω, ich bilde, erzeuge; also salpeterbildender Stoff), weil es in der Salpetersäure (*Acidum nitricum*) vorkommt, die eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff ist. Andere bemerkenswerthe Stickstoff-Verbindungen sind ferner das Ammoniak (Stickstoff und Wasserstoff) und das Cyan (Stickstoff und Kohlenstoff), auch macht der Stickstoff einen Bestandtheil sehr vieler organischer Substanzen aus.

Die atmosphärische Luft enthält etwa $^{4}/_{5}$ ihres Volumens Stickstoff-

gas (Seite 123), es finden sich darin aber auch kleine Mengen der Stickstoff-Verbindungen: Ammoniak und Salpetersäure (resp. salpetrige Säure). Ob bei der Entstehung unseres Planeten der Stickstoff der Atmosphäre gar keine Verbindungen einging, oder ob die anfangs entstandenen Stickstoffverbindungen, durch Einwirkung von Wasser, sehr bald wieder zersetzt wurden, unter Bildung von Ammoniak, ist unentschieden; gewiss aber ist, dass in den Gesteinen und Erzen der ältesten Formation keine Stickstoffverbindungen vorkommen. Als sich später auf der Erde eine Vegetation entwickelte, lieferte die Atmosphäre, wahrscheinlich deren Ammoniak, den Pflanzen den Stickstoff zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Bestandtheile, z. B. der sogenannten Proteinsubstanzen und der Pflanzenbasen, und aus den Pflanzen, welche den, sich später einfindenden Thieren die Nahrung gaben, zogen diese den Bedarf an Stickstoff zur Bildung von Blut, Fleisch, überhaupt ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile. So ist es im Allgemeinen auch noch jetzt (Seite 18). Unter gewissen Umständen entstehen beim Verwesen stickstoffhaltiger organischer Substanzen Salpetersäure-Salze, daher können solche Salze in der oberen Erdschicht vorkommen und kann Wasser, welches in die Erde sickert, dergleichen Salze enthalten. Dass in den fossilen Heizmaterialien, den Steinkohlen, Braunkohlen, die man auch den Mineralien zuzählt, etwas Stickstoff sich findet, ist begreiflich, wenn man berücksichtigt, dass dieselben Umwandlungsproducte von Pflanzen sind.

Während wir kein Mittel haben, aus der atmosphärischen Luft das Stickstoffgas zu entfernen, so dass das Sauerstoffgas zurückbleibt, fehlt es uns nicht an Mitteln, das Sauerstoffgas aus der Luft wegzunehmen, so dass das Stickstoffgas zurückbleibt (Seite 124). Bei jeder Oxydation, also auch bei jeder Verbrennung, wird der Luft der Sauerstoff entzogen; um also Stickstoffgas aus der Luft zu erhalten, ist nur erforderlich, in eingeschlossener Luft einen Körper sich oxydiren zu lassen, oder zu verbrennen, dessen Oxydationsproduct, Verbrennungsproduct, dem Stickstoffgase nicht beigemengt bleibt. Ein solcher Körper ist z. B. der Phosphor.

Um der Luft den Sauerstoff durch brennenden Phosphor zu entziehen, lässt man einen grossen Kork auf Wasser schwimmen, das sich in einer Schale befindet, stellt auf den Kork ein kleines, dünnes Porzellanschälchen mit einem Stückchen Phosphor, zündet dies durch Berührung mit einem erwärmten Glasstabe an und setzt einen hinreichend weiten Glascylinder darüber, so dass die Luft des Cylinders durch das Wasser abgesperrt ist. Die in Fig. 79 abgebildete Vorrichtung kann zu dem Versuche dienen. Anfangs hält man den Cylinder über den brennenden Phosphor, ohne ihn ins Wasser tauchen zu lassen, damit die durch die Hitze sich ausdehnende Luft nicht nöthig hat, durch das Absperrwasser zu entweichen, dann aber stellt man ihn in die Schale. In dem Maasse, als der brennende Phosphor den Sauerstoff wegnimmt, steigt das Wasser in den Cylinder in die Höhe, und fasst die Schale nicht Wasser genug, so muss man während des Steigens Wasser in dieselbe nachgiessen. Die bei dem Verbrennen des Phosphors

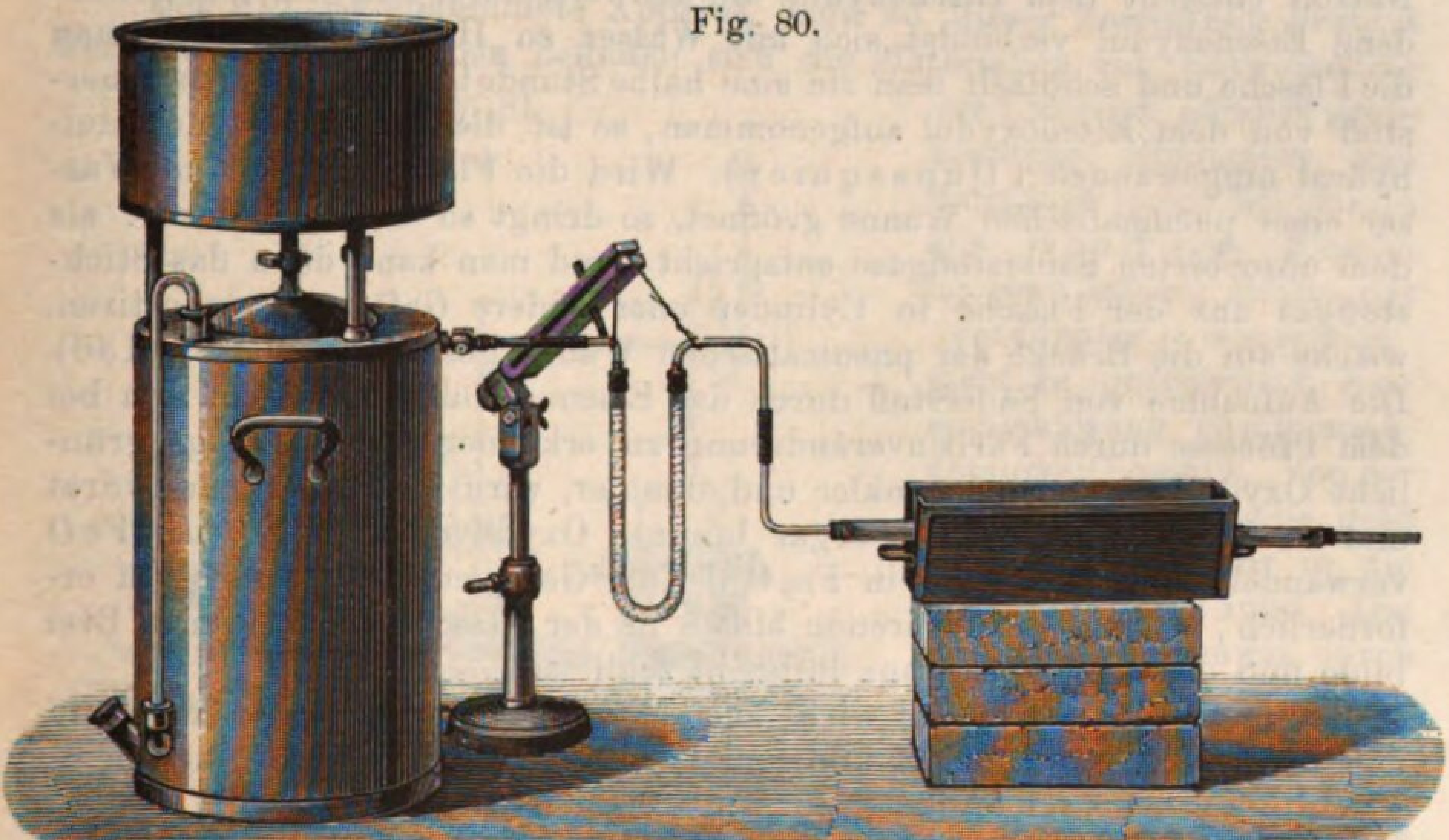
Fig. 79.



entstehende Phosphorsäure wird von dem Wasser gelöst, dies reagirt deshalb nach beendeter Verbrennung sauer. Vollkommen frei von Sauerstoffgas wird das Stickstoffgas auf diese Weise nicht erhalten, weil die lebhafte Verbrennung des Phosphors schon aufhört, wenn der Sauerstoffgehalt der Luft beträchtlich vermindert ist; der Versuch hat vorzüglich den Zweck, zu zeigen, dass die Luft ein Gas enthält, das sich an der Verbrennung nicht betheiligt.

Metallisches Kupfer nimmt bei Rothglühhitze den Sauerstoff aus der Luft vollständig weg, indem sich das Metall in Oxyd verwandelt. Um auf diese Weise reines Stickstoffgas aus der Luft zu erhalten, braucht man den in Fig. 80 abgebildeten Apparat. Der Gasbehälter ist mit Luft gefüllt,

Fig. 80.



er ist, wie man zu sagen pflegt, leer. Man lässt die Luft in einem langsamen Strome ausströmen. Sie geht zunächst durch die U-förmige Röhre, welche Aetzkali in Stücken enthält, um den Wasserdampf und die Kohlensäure daraus wegzunehmen. Hierauf tritt sie in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase (sogenannte Verbrennungsröhre), welche in dem kastenförmigen Ofen aus Eisenblech (siehe Seite 127) durch Kohlen zum Glühen erhitzt ist und worin sich Drehspähne von Kupfer befinden, wie sie bei der Verarbeitung des Metalls auf der Drehbank abfallen, oder Spiralen von Kupfer, wie man sie erhält, wenn man dünnes Kupferblech mittelst einer Scheere in fadenförmige Streifen schneidet. Der Sauerstoff wird, wie gesagt, von dem Kupfer weggenommen, das Stickstoffgas leitet man entweder unmittelbar dahin wo es gebraucht werden soll, oder mittelst eines Gasleitungsrohrs in eine pneumatische Wanne, um es in Cylindern über Wasser aufzufangen, oder mittelst einer Röhre aus vulcanisirtem Kautschuck in einen mit Wasser gefüllten Gasbehälter, um es aus diesem zum beliebigen Gebrauche ausströmen zu lassen oder um aus demselben Cylinder damit zu füllen (Seite 131 und 132). Dumas und Boussingault entzogen der Luft auf diese Weise, nämlich durch glühendes Kupfer, das

Sauerstoffgas, um reines Stickstoffgas zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Gases zu erhalten. Sie liessen einen luftleer gemachten Ballon Luft durch eine Röhre saugen, die glühendes Kupfer enthielt [1]).

Viele leicht oxydirbare Körper nehmen aus der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff vollständig weg. Ein solcher Körper ist z. B. das Eisenoxydulhydrat. Giebt man in eine Flasche, welche durch einen sehr gut passenden Kork luftdicht verschlossen werden kann, zerriebenen Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) und etwas Wasser, oder eine concentrirte Lösung des Salzes, giesst man dann Natronlauge ein, mindestens so viel als zur Zersetzung des Salzes, zur Ausscheidung von Eisenoxydulhydrat aus demselben, erforderlich ist (die starke Base Natron entzieht dem Eisenoxydul die Schwefelsäure und das frei gewordene Eisenoxydul verbindet sich mit Wasser zu Hydrat), verkorkt man die Flasche und schüttelt man sie eine halbe Stunde lang, so ist aller Sauerstoff von dem Eisenoxydul aufgenommen, so ist dies in Eisenoxydoxydulhydrat umgewandelt (Dupasquier). Wird die Flasche unter dem Wasser einer pneumatischen Wanne geöffnet, so dringt so viel Wasser ein, als dem absorbirten Sauerstoffgase entspricht, und man kann dann das Stickstoffgas aus der Flasche in Cylinder oder andere Gefässe transportiren, welche auf die Brücke der pneumatischen Wanne gestellt sind (Seite 130). Die Aufnahme von Sauerstoff durch das Eisenoxydulhydrat giebt sich bei dem Processe durch Farbenveränderung zu erkennen; das anfangs grünliche Oxydulhydrat wird dunkler und dunkler, wird zu Oxydoxydulhydrat und unter Umständen kann sogar braunes Oxydhydrat entstehen. FeO verwandelt sich theilweise in Fe_2O_3. Zum Gelingen des Versuchs ist erforderlich, dass die absorbirende Masse in der Flasche einen dünnen Brei bilde und dass der Kork ganz luftdicht schliesse.

Wie Eisenoxydulhydrat wirkt auch Manganoxydulhydrat auf die Luft, nämlich sauerstoffentziehend, und hier ist die Wirkung noch augenfälliger, weil die Farbenveränderungen auffälliger ist. Giesst man in die Flasche eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul (oder von Manganchlorür) und fügt man dann Natronlauge in gehöriger Menge hinzu, so entsteht eine Ausscheidung von weissem Manganoxydulhydrat. Verkorkt man dann die Flasche und schüttelt man sie, so geht die weisse Farbe des Oxydulhydrats in die schwarze des Oxydhydrats über.

Ausserordentlich rasch sauerstoffentziehend wirkt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure (Liebig). Man schüttet von der krystallisirten Säure in die Flasche, giesst Natronlauge hinzu, verkorkt und schüttelt; nach einigen Minuten schon ist aller Sauerstoff aus der Luft weggenommen. — Minder rasch wirken Gerbsäure und Gallussäure, in gleicher Weise angewandt, nämlich in alkalischer Lösung. — Sehr kräftig wirkt auch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür. — Saussure empfahl feinzertheiltes angefeuchtetes Blei, statt dessen auch Kupferspähne, die mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure benetzt sind, genommen werden können. — Lässt man eine Stange Phosphor 24 Stunden lang in der Flasche, so wird die Luft ebenfalls ihres Sauerstoffs beraubt. Man stellt die verkorkte Flasche zweckmässig in ein Becherglas, worin sich Wasser befindet (Seite 130, Fig. 13).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 75.; Abbildung des Apparats Pharm. Centralblatt 1842, Seite 437.

Aber nicht allein aus der atmosphärischen Luft, auch durch Zersetzung verschiedener Stickstoff-Verbindungen lässt sich Stickstoff erhalten. Dem Ammoniak, der oben erwähnten Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (H_8N), entzieht Chlor den Wasserstoff, indem sich dasselbe mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure (HCl) verbindet, welche dann mit noch unzersetztem Ammoniak das unter den empirischen Namen Salmiak bekannte Salz, nämlich Chlorwasserstoffsaures-Ammoniak: H_3N, HCl oder Chlorammonium: H_4NCl bildet[1]). Den Process versinnlicht man auf folgende Weise:

H_3N und $3\,Cl$ geben: $3\,HCl$ und N
und $3\,HCl$ und $3\,H_3N$ geben: $3\,(H_3N, HCl)$ oder $3\,(H_4NCl)$.

Der Fig. 81 abgebildete Apparat kann zu dieser Zersetzung benutzt werden. In dem Kolben befinden sich die Materialien zur Entwickelung von Chlorgas, nämlich grobkörniger Braunstein und Salzsäure (siehe bei Chlor). Die Woulf'sche Flasche ist etwa bis zur Hälfte mit verdünnter, wenigstens nicht zu concentrirter, Ammoniaklösung (Ammoniakflüssigkeit) gefüllt. Von der Woulf'schen Flasche geht ein Gasleitungsrohr in die pneumatische Wanne. Die Glasröhre, welche das, durch gelindes Erwärmen entwickelte Chlorgas in die Ammoniakflüssigkeit führt, reicht bis fast auf den Boden der Woulf'schen Flasche. Jede Blase des Gases bewirkt die angegebene Zersetzung des Ammoniaks. Das Stickstoffgas entweicht aus der Ammoniakflüssigkeit in so kleinen Bläschen, dass die Flüssigkeit perlend, moussirend erscheint. Ist die Ammoniakflüssigkeit concentrirt, so verursacht in derselben jede Blase des Chlorgases eine von Feuererscheinung begleitete ungefährliche Explosion. So interessant die Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor ist, man hat nie nöthig, dieselbe zur Darstellung von Stickstoffgas zu be-

Fig. 81.



[1]) Man nimmt entweder an, dass das Ammoniak mit den Wasserstoffsäuren, z. B. der Chlorwasserstoffsäure, sich ohne weiteres zu Salzen vereinigt, oder dass beim Zusammentreffen des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren der Wasserstoff der letzteren an das Ammoniak geht, damit das metallähnliche zusammengesetzte Radical Ammonium bildet, welches sich mit dem Halogene der Wasserstoffsäure zu einem Haloidsalze vereinigt. Also entweder: H_3N und $HCl = H_3N + HCl$ (chlorwasserstoffsaures Ammoniak) oder H_3N und $HCl = (H_4N)Cl$ (Chlorammonium). Mit den Sauerstoffsäuren giebt das Ammoniak ebenfalls Salze, aber nur, wenn mindestens ein Aequivalent Wasser vorhanden ist. Schwefelsaures Ammoniak ist z. B. $H_3N, SO_3 + HO$. Auch diese Salze werden zu Ammoniumsalzen, wenn man annimmt, dass beim Zusammentreffen von Ammoniak, Säure und Wasser, das Wasser zerlegt wird, der Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak das Radical Ammonium, dies mit dem Sauerstoff des Wassers das basische Oxyd Ammoniumoxyd (kurz Ammon genannt) bildet, welches sich mit der Säure verbindet. Das schwefelsaure Ammoniak ist dann schwefelsaures Ammoniumoxyd, schwefelsaures Ammon: H_4NO, SO_3 (siehe bei Ammoniak).

nutzen, da es bequemere Wege hierzu giebt. Ueberdies kann der Versuch ein höchst gefährlicher werden. Bleibt nämlich in der Woulf'schen Flasche das Ammoniak nicht bis ans Ende des Processes im Ueberschusse, so bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf die entstandene Lösung von Chlorammonium (Salmiak) eine äusserst leicht und mit furchtbarer Heftigkeit explodirende ölartige Verbindung, Chlorstickstoff. Man unterbreche daher den Versuch früh genug.

Die Lösung des Salzes, das den Namen salpetrigsaures Ammoniak oder salpetrigsaures Ammon führt, und danach die Formel: $H_3N, NO_3 + HO$ oder H_4NO, NO_3 erhält (siehe die Anmerkung), giebt beim Erhitzen reines Stickstoffgas aus. Das Salz zerfällt nämlich dabei geradeauf in Stickstoff und Wasser:

$$H_3N, NO_3 + HO \text{ giebt: } 4\,HO \text{ und } 2\,N,$$

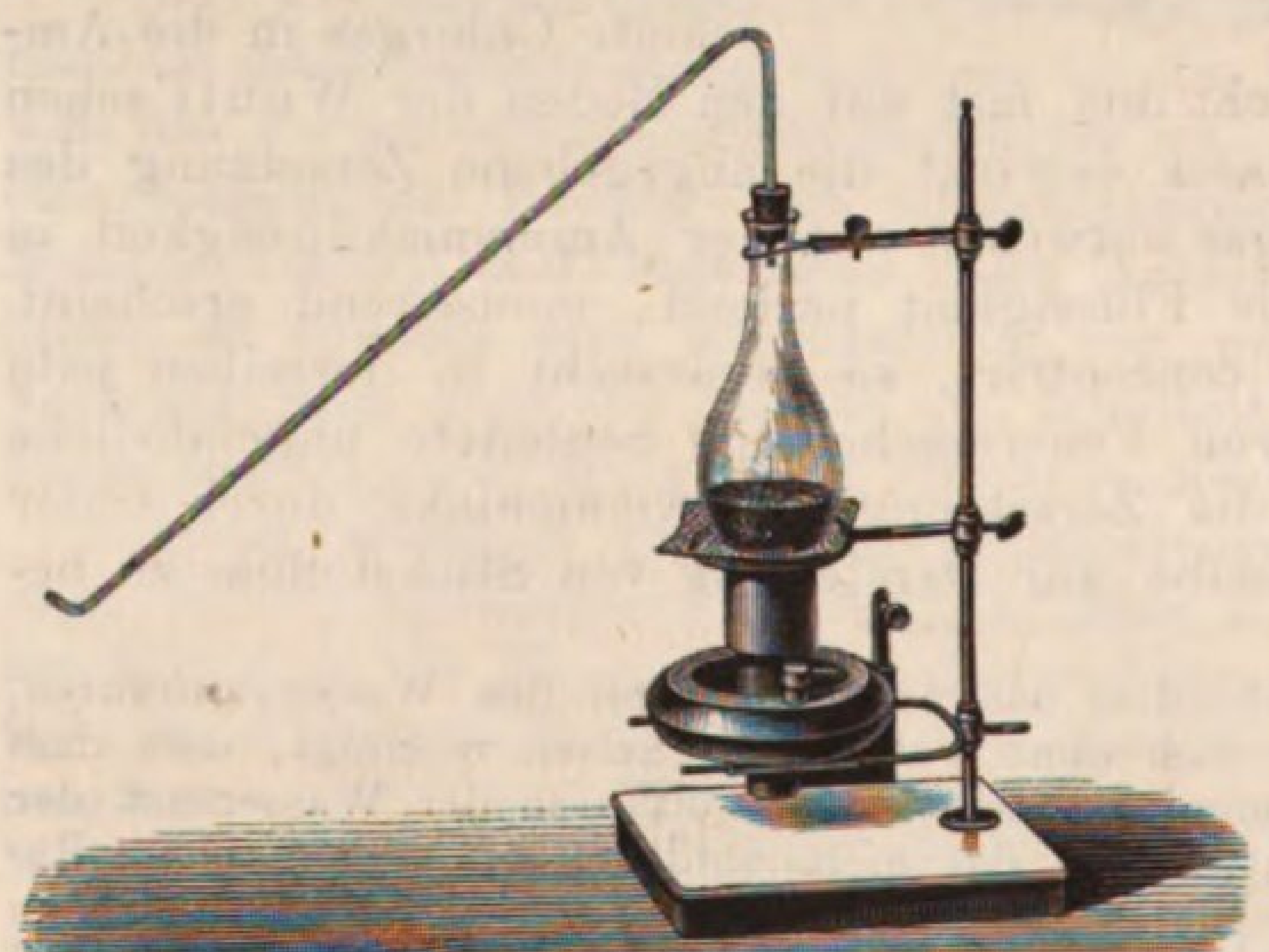
oder:

$$H_4NO, NO_3 \text{ giebt: } 4\,HO \text{ und } 2\,N.$$

Ein interessantes Beispiel der Zersetzung einer chemischen Verbindung durch sehr mässige Erhöhung der Temperatur! In der kaum siedenden Lösung kann das salpetrigsaure Ammon nicht mehr bestehen, gruppiren sich die Elemente in anderer Weise, vereinigen sich der Sauerstoff der salpetrigen Säure und der Wasserstoff des Ammoniaks, oder der oxydirbare Wasserstoff des Ammons [1]), zu Wasser, und in Folge davon wird der Stickstoff der Säure sowohl als der Base frei.

Man hat für die Darstellung von Stickstoffgas, durch die fragliche Zersetzung, nicht nöthig, das salpetrigsaure Ammon in reinem Zustande anzuwenden, sondern man mischt einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natron oder Kali gepulverten Salmiak hinzu, wodurch, in Folge von Wechselzersetzung, eine Lösung entsteht, welche salpetrigsaures Ammon und Chlornatrium oder Chlorkalium enthält. Diese Lösung wird in einem Kolben, oder in einer Kochflasche, in deren Mündung ein Gasleitungsrohr befestigt ist Fig. 82, bis zur Gasentwickelung (nicht bis zum Sieden) erhitzt. Die Zersetzung geht um so leichter vor sich, je weniger alkalisch die angewandte Lösung des salpetrigsauren Natrons oder Kalis war; eventuell neutralisire man daher dieselbe vor dem Gebrauche vorsichtig mit Essigsäure.

Fig. 82.



[1]) In dem Ammon, Ammoniumoxyde: H_4NO, sind von den vier Aequivalenten Wasserstoff nur drei Aequivalente oxydirbar, weil dasselbe ein Aequivalent Sauerstoff schon enthält. Werden drei Aequivalente seines Wasserstoffs oxydirt, so tritt begreiflich das vierte Aequivalent Wasserstoff mit dem vorhandenen Sauerstoffe zusammen. Zerlegt man die Formel für Ammon in $H_3N + HO$, so leuchtet die Sache sofort ein.

Eine sehr geeignete Lösung des Salzes wird auch dadurch erhalten, dass man salpetrige Dämpfe, die man durch Erhitzen von 1 Theil Stärkemehl und 10 Theilen mässig concentrirter Salpetersäure entwickelt, wozu der Apparat Fig. 83 dienen kann, in mässig concentrirte Natronlauge oder Kalilauge leitet, bis zur sauren Reaction, und dass man dann die saure Reaction durch Lauge abstumpft (s. übrigens salpetrigsaures Kali und Natron).

Fig. 83.



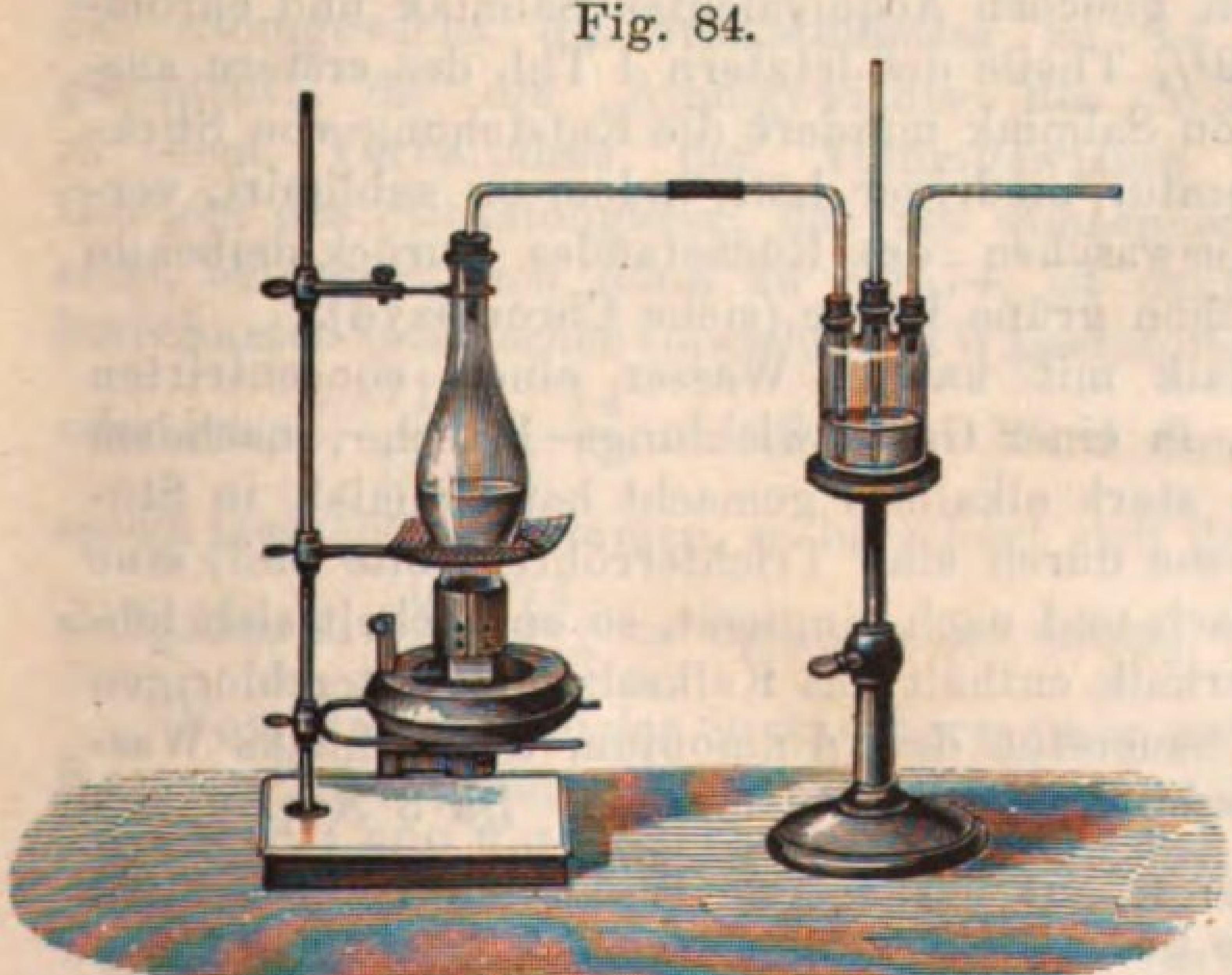
Leitet man salpetrige Dämpfe in concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure: NO_3, oder Untersalpetersäure: NO_4 (die Zusammensetzung der Verbindung ist noch zweifelhaft; siehe bei Schwefelsäure). Anfangs bleibt die Verbindung in der Schwefelsäure gelöst, schliesslich fängt sie an sich krystallinisch auszuscheiden, weshalb das Gasleitungsrohr weit sein muss. Unterbricht man dann die Operation, vermischt man die so mit den salpetrigen Dämpfen gesättigte Säure in einem Gasentwicklungs-Kolben mit dem zweifachen bis dreifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure und setzt man dem Gemische schwefelsaures Ammon hinzu, so liefert dasselbe beim Erhitzen einen sehr regelmässigen Strom Stickstoffgas (Pelouze). Auch hier wirken die salpetrige Säure oder Untersalpetersäure und das Ammon zersetzend auf einander; es entsteht Wasser und der Stickstoff, sowohl der Säure wie des Ammons, wird frei:

$$NO_3 \text{ und } H_4NO \text{ geben: } 2N \text{ und } 4HO$$

oder: $$3NO_4 \text{ und } 4H_4NO \text{ geben: } 7N \text{ und } 16HO.$$

Der in Fig. 84 abgebildete Apparat kann benutzt werden. Man legt zweckmässig unter den Entwicklungs-Kolben ein Drahtnetz, damit er nicht unmittelbar von der Flamme getroffen werde, und mässigt die Temperatur, sobald lebhafte Gasentwicklung eintritt, was erst bei ziemlich hoher Temperatur der Fall. In die Waschflasche, durch welche man das Gas gehen lassen kann, giebt man Wasser, das durch Natronlauge etwas alkalisch gemacht ist, um übergegangene Säure zurückzuhalten. Das Verfahren hat keinen

Fig. 84.



Vorzug vor dem vorigen. Würde man die mit salpetrigen Dämpfen gesättigte Schwefelsäure unverdünnt mit Schwefelsäure anwenden, so würde die Gasentwicklung höchst stürmisch sein.

Ein inniges Gemenge aus gleichen Theilen Salmiak und zweifach chromsaurem Kali: $KaO, 2\,CrO_3$ liefert beim Erhitzen in einer Retorte Stickstoffgas und es bleiben Chlorkalium: $KaCl$ und Chromoxyd: Cr_2O_3 zurück (de Luna). Der Process verläuft auf folgende Weise:

$$H_4NCl \text{ und } KaO, 2\,CrO_3 \text{ geben: } KaCl \text{ und } Cr_2O_3 \text{ und } 4\,HO \text{ und } N.$$

Es wird also der oxydirbare Wasserstoff des Chlorammoniums (Salmiaks [1]) durch die Hälfte des Sauerstoffs der Chromsäure zu Wasser oxydirt. Man kann sich auch denken, dass erst, durch Wechselzersetzung der beiden Salze, Chlorkalium und zweifach chromsaures Ammon entstehen und dass letzteres dann in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff zerfällt:

$$H_4NO, 2\,CrO_3 \text{ giebt: } Cr_2O_3 \text{ und } 4\,HO \text{ und } N.$$

Um das auftretende Gas von beigemengtem Stickstoffoxydgase zu befreien, lässt man es durch eine Waschflasche gehen (Fig. 85), welche eine Lösung von Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) enthält, diese absorbirt das letztere Gas.

Fig. 85.



Wie die Formeln den Zersetzungsprocess veranschaulichen, erfolgt die Zersetzung zwischen gleichen Aequivalenten Salmiak und chromsaurem Kali, wäre also auf $2^3/_4$ Theile des letztern 1 Thl. des erstern ausreichend; der Ueberschuss von Salmiak mindert die Entstehung von Stickstoffoxyd, weil er die Temperatur niedriger hält, indem er sublimirt, verdampft. Das nach dem Auswaschen des Rückstandes zurückbleibende Chromoxyd hat eine recht schön grüne Farbe (siehe Chromoxyd).

Wenn man aus Chlorkalk mit kaltem Wasser einen concentrirten Auszug bereitet, zu diesem, in einer Gasentwicklungs-Flasche, nachdem man ihn durch Natronlauge stark alkalisch gemacht hat, Salmiak in Stücken giebt, oder in die Flasche durch eine Trichterröhre (Seite 193) eine concentrirte Salmiaklösung nach und nach eingiesst, so entwickelt sich lebhaft Stickstoffgas. Der Chlorkalk enthält das Kalksalz der unterchlorigen Säure: ClO, deren Chlor und Sauerstoff dem Ammonium des Salmiaks Wasserstoff entziehen, und so dessen Stickstoff frei machen. Da 3 Aeq. unter-

[1]) Wie im Ammoniumoxyd: H_4NO nur 3 Aeq. Wasserstoff oxydirbar sind (siehe die vorige Anmerkung), so sind auch im Chlorammonium: H_4NCl nur 3 Aeq. Wasserstoff oxydirbar; das vierte Aequivalent wird von dem Chlor in Anspruch genommen.

chlorigsaurer Kalk und 2 Aeq. Chlorammonium sich zersetzen zu 3 Aeq. Chlorcalcium, 2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, 2 Aeq. Stickstoff und 6 Aeq. Wasser, so würde, ohne den Zusatz von Natronlauge, welche die Chlorwasserstoffsäure bindet, in Folge der Einwirkung dieser Säure auf die unterchlorige Säure des Chlorkalks, Chlor sich entwickeln. Trifft aber Chlor mit Salmiak in saurer Lösung zusammen, so entsteht Chlorstickstoff, die oben erwähnte höchst gefährliche Verbindung. Man sorge also dafür, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Zur Darstellung von Stickstoffgas ist das Verfahren übrigens nichts werth, ich wenigstens habe nie eine regelmässige Gasentwicklung erzielen können, auch nicht wenn man anstatt Salmiaklösung Ammoniakflüssigkeit zu der Chlorkalklösung fliessen lässt, wodurch die Entstehung von Chlorstickstoff unmöglich wird. Eine bromirte Lösung von unterchlorigsaurem Natron kann ich ebenfalls nicht empfehlen, obgleich sie besser geeignet ist, als die Chlorkalklösung.

Wie schon oben gesagt, ist das Stickstoffgas farblos, geruchlos und geschmacklos. Es hat noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden können (Natterer, Andrews [1]).

Dumas und Boussingault fanden das specifische Gewicht des Gases 0,972 (atmosphärische Luft = 1,000..); Regnault fand es: **0,97137**. 1 Liter wiegt danach bei 760mm B. und 0° C. **1,256167** Grm. [2]), 1 Cubikmeter also 1256,167 Grm. (siehe bei Sauerstoffgas Seite 134).

Wird das specifische Gewicht des Wasserstoffgases als Einheit genommen = 1 gesetzt, so berechnet sich aus den von Regnault gefundenen specifischen Gewichten des Stickstoffgases und des Wasserstoffgases — für welche Luft als Einheit genommen ist — das specifische Gewicht des Stickstoffgases zu 14,025. Es ist nämlich: $\frac{0,97137}{0,06926} = 14,025$. Legt man bei der Berechnung das aus dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases berechnete specifische Gewicht des Wasserstoffgases zu Grunde, so wird das specifische Gewicht des Stickstoffgases 14,056. Es ist nämlich: $\frac{0,97137}{0,0691} = 14,056$. Diese Zahlen werden zu 14 corrigirt, wenn man das Atomgewicht des Stickstoffgases zu 14 nimmt, wie es allgemein geschieht, da die Atomgewichte des Wasserstoffs und Stickstoffs in dem Verhältnisse der Volumgewichte stehen. Das specifische Gewicht des Stickstoffgases, das der atmosphärischen Luft als Einheit gesetzt, berechnet sich dann zu 0,9674, ist dann nämlich das 14fache des berechneten specifischen Gewichts des Wasserstoffgases ($0,0691 . 14 = 0,9674$) oder ist: $\frac{0,97137 . 14}{14,056} = 0,9674$. Wird Sauerstoffgas als Einheit der specif. Gewichte genommen, so berechnet sich das specif. Gewicht des Stickstoffgases zu: $\frac{0,9674}{1,10563} = 0,875$ (siehe unten).

Vom Wasser wird das Stickstoffgas nur in geringer Menge absorbirt; nach Bunsen [3]) absorbiren 100 Vol. Wasser bei 0° C. 2,035 Vol., bei 5° C. 1,794 Vol., bei 10° C. 1,609 Vol., bei 15° C. 1,478 Vol., bei 20° C. 1,403 Vol. des Gases.

[1]) Siehe bei Wasserstoffgas, S. 200. — [2]) In Berlin. 1,256585 (S. 134, Anmerk.).
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 14, auch Gasometrische Methoden S. 298.

Die specifische Wärme des Gases ist 0,244, wenn die specifische Wärme des gleichen Gewichts Wasser = 1,000; sie ist 0,237, wenn die specifische Wärme des gleichen Volumen Luft = 0,2377.

Brennende Körper erlöschen augenblicklich in Stickstoffgas, z. B. ein brennender Wachsstock, und Thiere sterben in demselben, nicht weil es direct nachtheilig wirkt, sondern wegen Mangels an dem zum Athmen nothwendigen Sauerstoffe.

Das Vereinigungsstreben zwischen Stickstoff und den anderen Elementen ist bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie Null; der Stickstoff vereinigt sich direct nur mit ozonisirtem Sauerstoff. Hinsichtlich der Schwäche des Vereinigungsstrebens bei gewöhnlicher Temperatur, gleicht er dem Wasserstoffe, der bei gewöhnlicher Temperatur nur mit Chlor, und zwar nur unter Mitwirkung von Licht, in chemische Verbindung tritt. Aber auch in höherer Temperatur zeigt sich sein Vereinigungsstreben nicht sehr gesteigert, im Vergleich mit den anderen gasförmigen oder zu vergasenden nichtmetallischen Elementen, was sich namentlich dadurch zu erkennen giebt, dass er kein anderes Element aus einer Verbindung deplacirt, nicht zersetzend auf chemische Verbindungen anderer Elemente einwirkt, wie es z. B. Wasserstoffgas, Chlor, Schwefel so häufig thun. Deshalb erscheint der Stickstoff als ein sehr indifferenter Körper, das Stickstoffgas der Luft als ein indifferentes Verdünnungsmittel des Sauerstoffgases, als ein Gas, welches den Zweck hat, die energischen Wirkungen des Sauerstoffs zu mildern. Mit einigen Elementen geht indess der Stickstoff in sehr hoher Temperatur Verbindungen ein, so mit manchen Metallen [1]) und mit Kiesel. Die meisten Verbindungen des Elements werden aber auf indirectem Wege erhalten, oder unter Mitwirkung des prädisponirenden Vereinigungsstrebens anderer Elemente. So entstehen manche Stickstoffmetalle, wenn man auf Oxyde der Metalle Ammoniak einwirken lässt, wo sich dann der Wasserstoff des Ammoniaks und der Sauerstoff der Oxyde vereinigen, während der Stickstoff und das Metall *in statu nascendi* zusammentreten; — es entsteht z. B. Stickstofftitan, wenn man Titansäure mit Kohle gemengt der Einwirkung von Stickstoffgas in hoher Temperatur aussetzt, wo die Kohle den Sauerstoff in Anspruch nimmt; — so bildet sich Cyan (Kohlenstoff und Stickstoff) nur wenn ein Element vorhanden ist, mit dem es sich verbinden kann. Bemerkenswerth ist, dass manche Verbindungen des Stickstoffs so lockere Verbindungen sind, dass ihre Zersetzung sehr leicht und unter heftiger Explosion erfolgt, während andere die höchste Temperatur zu ertragen vermögen. Bemerkenswerth ist ferner, dass manche seiner Verbindungen gegen kräftige chemische Agentien sich sehr beständig zeigen, während sie schon mit Wasser sich zersetzen. Stickstoffkiesel z. B. wird nicht durch Chlor, wohl aber sehr leicht durch Wasser zerlegt.

Nehmen wir an, dass das Atomgewicht (Aequivalent) des Stickstoffs sich zu dem Atomgewichte (Aequivalente) des Wasserstoffs verhalte, wie das specifische Gewicht des Stickstoffgases zu dem specifischen Gewichte des Wasserstoffgases, nehmen wir also an, dass 1 Atom Stickstoff = 1 Vol. Stickstoffgas, wenn 1 Atom Wasserstoff = 1 Vol. Wasserstoffgas, so ist

[1]) Beilstein u. Geuther: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 241.

das Atomgewicht des Stickstoffs 14,026 oder 14,056, das des Wasserstoffs = 1, denn 1 Vol. Stickstoffgas wiegt 14,026 oder 14,056mal so viel als 1 Vol. Wasserstoffgas, je nachdem man von dem gefundenen specifischen Gewichte des letzteren Gases, oder dem aus der Zusammensetzung des Wassers berechneten specifischen Gewichte desselben ausgeht (siehe oben). Da man das berechnete specifische Gewicht des Wasserstoffgases für das richtigere halten kann (Seite 201), so wird die Zahl 14,056 das aus dem gefundenen specifischen Gewichte des Stickstoffgases sich ergebende Atomgewicht des Stickstoffs sein. Natürlich ist die Genauigkeit dieser Zahl abhängig von der Genauigkeit, mit welcher das specifische Gewicht des Stickstoffgases ermittelt wurde.

Das Atomgewicht (Aequivalent, Mischungsgewicht) des Stickstoffs kann aber auch aus der Zusammensetzung von Stickstoffverbindungen ermittelt werden und ist auf diese Weise vielfach bestimmt worden. Wäre es möglich, die Zusammensetzung des Ammoniaks durch die Analyse genau zu ermitteln, wäre es möglich genau zu ermitteln, in welchem Gewichtsverhältnisse Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniak zu einander stehen, so hätte man den sichersten Anhaltspunkt zur Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs. Da nämlich dem Ammoniak unzweifelhaft die Formel: H_3N zukommt, so würde diejenige Menge Stickstoff 1 Atom oder 1 Aequivalent Stickstoff sein, welche mit 3 Gewichtstheilen, das ist mit 3 Atomen oder Aequivalenten Wasserstoff verbunden ist. Leider lässt sich das Gewichtsverhältniss zwischen Wasserstoff und Stickstoff im Ammoniak nicht mit Genauigkeit bestimmen, man ist deshalb genöthigt zu anderen Stickstoffverbindungen zu greifen, und dies hat zur Folge, dass das, aus der gefundenen Zusammensetzung der angewandten Verbindung sich berechnende Atomgewicht des Stickstoffs, von den Zahlen abhängig ist, welche man für das Atomgewicht der anderen, neben Stickstoff in der Verbindung vorkommenden Elemente nimmt. Es ist deshalb bei derartigen Versuchen durchaus erforderlich, anzugeben, welche Atomgewichte der vorkommenden Elemente bei der Rechnung benutzt wurden. Einige Beispiele werden die Sache klar machen.

Wird aus einer gewogenen Menge reinen metallischen Silbers, durch Behandeln mit Salpetersäure und Eindampfen, salpetersaures Silberoxyd dargestellt und dies gewogen, so lässt sich aus dem Resultate des Versuchs berechnen, wie viel 1 Atom (1 Aeq.) Silber salpetersaures Silberoxyd gegeben haben würde. Da das salpetersaure Silberoxyd sicher nach der Formel: AgO, NO_5 zusammengesetzt ist, so sind in der so gefundenen Zahl, welche begreiflich das Atomgewicht, (Aequivalent) des salpetersauren Silberoxyds ist, enthalten: die Gewichte von 1 Atom Silber, 6 Atomen Sauerstoff, 1 Atom Stickstoff. Zieht man daher von der Zahl das Gewicht von 1 Atom Silber und 6 Atomen Sauerstoff ab, so bleibt als Rest das Gewicht von 1 Atom Stickstoff. Es leuchtet ein, dass der bleibende Rest abhängig ist von den Zahlen, welche man für die Atomgewichte des Sauerstoffs und Silbers nimmt. Das Atomgewicht des Sauerstoffs hält man für genau ermittelt, man setzt allgemein $O = 8$ $(H = 1)$; das Atomgewicht des Silbers aber wird von Einigen zu 108 genommen, während Andere die gefundenen Zahlen: 107,976, — 107,94, — 107,92 gelten lassen. Bei der geringen Verschiedenheit dieser Zahlen ist der Einfluss derselben unbedeutend, namentlich da sich aus einem höher angenommenen Atom-

gewichte des Silbers eine entsprechend grössere Menge von salpetersaurem Silberoxyd berechnet. Die Genauigkeit des Resultats ist also hier vorzugsweise von der Genauigkeit der Ausführung des Versuchs abhängig. Marignac erhielt aus 100 Silber 157,43 salpetersaures Silberoxyd, als Durchschnitt von mehreren Versuchen. Nimmt man das Atomgewicht des Silbers zu 108 an, so wird das Atomgewicht des salpetersauren Silberoxyds: 170 (100 : 157,43 = 108 : 170). Zieht man von dieser Zahl ab: das Gewicht von 1 Atom Silber und 6 Atomen Sauerstoff, also 108 + 48 = 156, so bleibt die Zahl 14 als das Atomgewicht des Stickstoffs. Anfangs nahm Marignac[1]) das Atomgewicht des Silbers zu 107,92, dann berechnet sich das Atomgewicht des salpetersauren Silberoxyds zu 169,9 und daraus das Atomgewicht des Stickstoffs zu 13,98, also auch fast genau zu 14.

1 Atom (1 Aeq.) salpetersaures Silberoxyd und 1 Atom (1 Aeq.) Chlorammonium (Salmiak) zersetzen sich wechselseitig geradeauf zu 1 Atom Chlorsilber und 1 Atom salpetersaurem Ammon (AgO, NO_5 und H_4NCl = H_4NO, NO_5 und $AgCl$). Die Menge Chlorammonium, welche erfordert wird, um 1 Atom Silber, das man in salpetersaures Silberoxyd verwandelt hat, vollständig als Chlorsilber auszufällen, ist also das Atomgewicht, das Aequivalent des Chlorammoniums. Das Chlorammonium hat unzweifelhaft die Formel: H_4NCl, das heisst, es enthält 4 Atome Wasserstoff, 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Chlor. Zieht man daher von dem auf angegebene Weise gefundenen Atomgewichte des Chlorammoniums, das Gewicht von 4 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Chlor ab, so bleibt als Rest das Gewicht von 1 Atom Stickstoff. Man erkennt, dass hier das Resultat abhängig ist von dem angenommenen Atomgewichte des Silbers und von dem des Chlors. Marignac[2]) fand, dass 100 Silber von 49,522 Chlorammonium gefällt wurden, im Mittel von vielen Versuchen. Nimmt man das Atomgewicht des Silbers zu 108, so ist hiernach das Atomgewicht des Chlorammoniums: 53,484 (100 : 49,522 = 108 : 53,484). Zieht man von dieser Zahl die Zahl 39,456 ab, nämlich das Gewicht von 4 Atomen Wasserstoff (4) und das Gewicht von 1 Atom Chlor, dasselbe zu 35,456 genommen, so bleibt die Zahl 14,028 für das Atomgewicht des Stickstoffs. Nimmt man die Zahl 35,5 für das Atomgewicht des Chlors, so reducirt sich das Atomgewicht des Stickstoffs auf 13,984. — Auf gleiche Weise ermittelte auch Pelouze[3]) das Atomgewicht des Stickstoffs und kam zu der Zahl 14 (Ag = 107,92, Cl = 35,456). Er fand nämlich, dass 100 Silber durch 49,536 Chlorammonium gefällt wurden. — Aus der Analyse des salpetersauren Bleioxyds berechnete Svanberg[4]) das Atomgewicht zu 13,95. — Nach den neuesten Versuchen von Stas[5]) ist es 14,041.

Im Allgemeinen haben also alle Versuche, das Atomgewicht des Stickstoffs aus der Zusammensetzung von Stickstoffverbindungen zu bestimmen, eine kleinere Zahl ergeben, als sich aus dem specifischen Gewichte des Stick-

[1]) Berzelius Jahresbericht, 24. S. 45. Marignac benutzte bei seinen Rechnungen die Atomgewichte, bei denen das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 gesetzt ist. Seine gefundenen Atomgewichte beziehen sich also auf diese Einheit; sie gelten auch für H = 1 wenn O = 8. — [2]) Berzelius Jahresbericht. 24. S. 46.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 204. Journ. f. praktische Chemie Bd. XXXV, S. 78.

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 214. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplementband I, S. 75.

stoffgases für das Atomgewicht berechnet, nur die Zahl von Stas nähert sich dieser sehr. Man lässt die Zahl 14 für das Atomgewicht gelten und corrigirt danach das specifische Gewicht des Stickstoffgases, macht es genau zum 14fachen des specifischen Gewichts des Wasserstoffgases.

Dass sich der Stickstoff hinsichtlich der Beziehungen zwischen Volumen und Atomgewicht dem Wasserstoff anschliesst, leidet keinen Zweifel. Das Ammoniakgas lässt sich in 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas zerlegen und es ist kein Grund vorhanden, dem Ammoniak eine andere Formel zu geben, als die Formel: H_3N, in welcher dann N = 1 Vol. Stickstoffgas und H_3 = 3 Vol. Wasserstoffgas. Was daher S. 253 u. f. über die Beziehungen zwischen dem Volumen und dem Atomgewichte des Wasserstoffs zu dem Volumen und dem Atomgewichte des Sauerstoffs gesagt ist, gilt auch für Stickstoff. Wird also für Wasserstoff das Volum-Atom nur halb so schwer genommen, als das Aequivalent, Mischungsgewicht oder Aequivalent-Atom, so muss dies auch bei Stickstoff geschehen. Das Volum-Atom Stickstoff wiegt dann 7 und erhält das Zeichen ${}^{v}N$ oder n. Die Formel für Ammoniak wird ${}^{v}H_6\,{}^{v}N_2$ oder h_6n_2, wie die Formel für Wasser ${}^{v}H_2O$ oder h_2O ist. Um auszudrücken, dass die beiden Volum-Atome Stickstoff das Aequivalent, Mischungsgewicht, repräsentiren, ungetrennt in Verbindungen eingehen, nennt man sie ein Doppelatom und bezeichnet sie mit Ꞥ. $H_3\text{Ꞥ}$ ist also ${}^{v}H_6\,{}^{v}N_2$, ist H_3N (a. a. O.) Betrachtet man, aus dem Seite 219 erläuterten Grunde, Chlor, Brom u. s. w. als einatomige Elemente, Sauerstoff, Schwefel als zweiatomige Elemente, so ist der Stickstoff ein dreiatomiges Element.

Es scheint zweckmässig, die Beschaffenheit und die Eigenschaften der atmosphärischen Luft kennen zu lernen, ehe wir zu den Verbindungen des Stickstoffs übergehen.

Die Atmosphäre.

Die Atmosphäre unseres Planeten, die gasförmige Hülle, welche unseren Planeten umgiebt, und welche ihm zugehört, indem sie von ihm angezogen wird und an allen seinen Bewegungen Theil nimmt, enthält im Wesentlichen Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf, Kohlensäuregas und gewisse Ammonverbindungen (kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Ammon) oder Ammoniak, wie man zu sagen pflegt.

Nur Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf und Kohlensäure kommen in solcher Menge vor, dass eine genaue quantitative Bestimmung derselben möglich ist. Um schon jetzt ein Bild von der Zusammensetzung der Luft zu geben, mag bemerkt werden, dass Stickstoffgas und Sauerstoffgas in derselben sehr annähernd in dem Volumverhältnisse von 79 : 21 stehen (Gewichtsverhältniss 77 : 23), dass die sehr wechselnde Menge des Wasserdampfs durchschnittlich 0,84 Volumprocente beträgt und dass die Kohlensäure sich durchschnittlich zu 0,04 Volumprocenten der Luft berechnet. 100 Luft enthalten nämlich durchschnittlich:

Stickstoffgas . . .	78,35
Sauerstoffgas . . .	20,77
Wasserdampf . . .	0,84
Kohlensäure . . .	0,04
	100,00.

Die physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre sind die der Gase im Allgemeinen, nur der Gehalt an Wasserdampf kann Eigenthümlichkeiten hervorbringen, welche auf dessen Rechnung kommen. Da sich die Luft sehr leicht von Wasserdampf und der geringen Menge Kohlensäure und Ammonverbindungen befreien lässt — man darf nur die Luft durch Röhren gehen lassen, worin sich Substanzen befinden, welche den Wasserdampf, die Kohlensäure u. s. w. zurückhalten — so benutzt man davon befreite Luft, um die physikalischen Eigenschaften der Gase zu zeigen.

Die trockene Luft gehorcht genau dem Mariotte'schen Gesetze, bis zu dem Drucke einiger Atmosphären, das heisst, ihr Volumen vermindert oder vergrössert sich in demselben Verhältnisse, in welchem der auf ihr lastende Druck zunimmt oder abnimmt (S. 101).

Sie dehnt sich beim Erwärmen um 1° C. um $^1/_{273}$, oder, was dasselbe, um 0,003665 ihres Volumens bei 0° C. aus; ihr Ausdehnungs-Coefficient ist $^1/_{273}$ oder 0,003665 (S. 101).

Nach dem Mariotte'schen Gesetze kann die Atmosphäre nicht überall gleiche Dichtigkeit haben, die unteren Schichten derselben müssen dichter sein, als die oberen, da sie den Druck der oberen Schichten erleiden. Auf der Oberfläche der Erde wird daher am Spiegel des Meeres die Atmosphäre am dichtesten sein und hier wird sie mit ihrem ganzen Gewichte drücken; der Druck wird abnehmen mit der Erhebung über den Meeresspiegel. Das Barometer, das Maass für den Druck der Atmosphäre, steht deshalb auf der Oberfläche der Erde am höchsten am Meeresspiegel, fällt mit der Erhebung über den Meeresspiegel, und kann deshalb als ein Maass der Erhebung benutzt werden. Aber weder am Meeresspiegel noch für gleiche Erhebung über diesen, ist der Druck der Atmosphäre, also der Barometerstand, an allen Orten der Erde gleich gross, sondern er ist verschieden nach der Breite des Ortes. Er ist ferner an ein und demselben Orte gewissen regelmässigen Schwankungen unterworfen und wechselt bekanntlich in Folge von Winden und anderen, nicht hinlänglich gekannten Ursachen.

Nach Poggendorff kann man, ohne viel zu irren, für 45° Breite den mittleren Barometerstand am Meere zu 337,8 Par. Linien annehmen; nach Berghaus zu 336,973 Par. Linien. Bei allen Messungen, bei denen man den Druck der Atmosphäre als Einheit betrachtet, pflegt man indess, der Bequemlichkeit halber, die Grösse dieses Druckes in anderen einfacheren Zahlen auszudrücken, nämlich:

in Frankreich zu 760 Millimeter (760^{mm}, $0{,}760^{m}$) = 336,905 Par. Linien,
in England zu 30 engl. Zoll = 337,784 Par. Linien = $761{,}75^{mm}$,
in Deutschland zu 28 Par. Zoll = 336 Par. Linien = $757{,}96^{mm}$ [1]).

Da eine Quecksilbersäule von 28 Par. Zoll Höhe (Normal-Barometerstand in Deutschland) und einem Quadratzoll Querschnitt, also 28 Par. Cubikzolle Quecksilber, ohngefähr 15 Pfund wiegt (7,55..Kilo), so drückt die Atmosphäre jeden Pariser Quadratzoll der Oberfläche der Erde mit diesem Gewichte, jeden Quadratfuss mit dem Gewichte von 2160 Pfund, also von 21¾ Centnern (à 100 Pfund). Eine geographische Meile ist 521,800,000 Par. Quadratfuss; es beträgt daher der Druck auf eine Qua-

1) Man verwandelt die Par. Linien in Millimeter durch Multiplication mit 2,2558 (*log.* 0,3533006), natürlich also die Millimeter in Linien durch Division mit dieser Zahl (Seite 97).

dratmeile 521,800,000.21,75 Centner, oder, wenn wir 1 Million Pfund als Einheit setzen, 1,115,300 solcher Einheiten, und die Oberfläche der Erde hat über 9 Millionen Quadratmeilen! Wir fühlen den Druck der Atmosphäre nicht, weil derselbe in Folge der Beweglichkeit ihrer Theilchen nach allen Richtungen hin ausgeübt wird, er äussert sich sofort, sobald er einseitig wirkt.

Nach Versuchen von Dumas und Boussingault wiegt 1 Liter atmosphärischer Luft, trocken, frei von Kohlensäure u. s. w., bei 0° C. und 760^{mm} B. 1,2995 Grm. Biot und Arago hatten das Gewicht früher fast genau eben so, nämlich zu 1,299075 Grm. gefunden. Nach den neueren Wägungen von Regnault wiegt 1 Liter Luft **1,2932** Grm. (*log*: 0,1116657); 1 Cubikmeter also 1293,2 Grm. Da ein Cubikmeter = 29,17325 Par. Cubikfuss, 32,34587 Rheinl. Cubikfuss, 35,31658 Engl. Cubikfuss, so erfährt man das Gewicht von 1 Cubikfuss Luft in Grammen, indem man die Zahl 1293,2 durch die betreffende Zahl dividirt.

Für Berlin berechnet Lasch [1]) das Gewicht von 1 Liter Luft zu 1,2936348 Grm. Kohlrausch [2]) für Berlin zu 1,293606 Grm., für Deutschland, 51° Breite, 60 Meter über dem Meere zu 1,293425 Grm. [3]).

Das specifische Gewicht der Luft wird bei 760^{mm} B. und 0° C. sehr gewöhnlich = 1,0... gesetzt, d. h. als Einheit für die specifischen Gewichte der Gase genommen, wie das specifische Gewicht des Wassers = 1 gesetzt wird, bei der Angabe des specifischen Gewichts der flüssigen und starren Körper. Nimmt man das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zu 1,0..., so ist das specifische Gewicht der Luft 0,90446; wird das specifische Gewicht des Wasserstoffgases, wie es sich aus dem des Sauerstoffs berechnet, (0,0691), = 1,0... genommen, so ist das specifische Gewicht der Luft 14,472.

Bei 0° C. ist die Luft 773mal weniger dicht (leichter) als Wasser von 4° C., das ist als Wasser von der grössten Dichtigkeit, und 10513,5mal weniger dicht (leichter) als Quecksilber von 0° C., da dessen specif. Gewicht 13,5959 (für Paris, nach Regnault).

Wenn die Atmosphäre in ihrer ganzen Höhe die gleiche Dichtigkeit hätte, so würde die Höhe derselben bei 0° C. 10513mal 28 Zoll, oder 24530 Fuss, das ist etwas über eine Meile betragen. Ihre Dichtigkeit nimmt aber, wie oben gesagt, im Allgemeinen nach dem Mariotte'schen Gesetze ab, und da nach diesem Gesetze die Dichtigkeit dem Drucke proportional ist, so lässt sich die Verminderung der Dichtigkeit der Luft für die verschiedenen Höhen berechnen. Das Resultat zeigt die folgende Tabelle:

Höhe über dem Meere		Volumen
Par. Fuss	Deutsche Meilen	
0	0	1
13407	0,587	2
26814	1,174	4
40221	1,761	8
53628	2,348	16
67035	2,935	32
80442	3,522	64

[1]) Chem. Centralbl. 1852. Seite 148. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 178. — [3]) Bunsen (Gasometrische Methoden) hat 1,29366 Grm., was auch Fresenius angenommen.

In einer Höhe von 13407 Par. Fuss besitzt also die Atmosphäre, der Rechnung nach, nur eine halb so grosse Dichtigkeit, als an der Oberfläche des Meeres; 1 Vol. ist dort zu 2 Vol. ausgedehnt und das Barometer wird dort nur 14 Zoll hoch stehen. Für jede folgende 13407 Fuss Höhe wird die Dichtigkeit wieder auf die Hälfte reducirt. Aber die Ungleichheit der Temperatur der verschiedenen Luftschichten und noch andere Umstände, so z. B. dass die Anziehungskraft der Erde auf die unteren Schichten stärker wirkt, also diese dichter macht, haben Einfluss auf die Dichtigkeit der Luft in den verschiedenen Höhen.

Die Himmelskörper bewegen sich im leeren Raume und mehrere Planeten, z. B. der Jupiter, haben erweislich keine Atmosphäre. Die Atmosphäre unseres Planeten muss deshalb eine Grenze haben. Was ist nun die Ursache, dass sie eine Grenze hat, dass sie sich nicht im Weltenraume verbreitet; was hindert die oberste Schicht der Atmosphäre, sich weiter und weiter auszudehnen. Die Anziehungskraft der Erde setzt der Ausdehnung Schranken; durch die Anziehung der Erde zu den Theilchen der Luft wird dem Bestreben der Theilchen der Luft, sich von einander zu entfernen, bei einer gewissen Verdünnung der Luft das Gleichgewicht gehalten. Die Anziehungskraft der Erde zu der Luft giebt sich aber dadurch kund, dass die Atmosphäre eben einen Druck ausübt, dass sie Gewicht besitzt. Da die Atmosphäre an der Umdrehung der Erde Theil nimmt, so würde auch die, in höheren Regionen immer stärker werdende Centrifugalkraft eine Ursache sein, zur Entfernung derselben von der Erde, wenn nicht die Anziehungskraft der Erde die Theilchen der Luft an die Erde fesselte. Ueber die Höhe der Atmosphäre liegen verschiedene Angaben vor. Aus Berechnungen, die sich auf die Strahlenbrechung gründen, ergiebt sich, dass sich die Atmosphäre in nachweisbarer Dichtigkeit bis zu einer Höhe von ohngefähr $9^3/_4$ Meilen erstreckt, eine Höhe, die in Rücksicht auf den Durchmesser der Erde, der 1720 Meilen beträgt, sehr gering erscheint. Man denke sich eine Kugel von 14 Fuss Durchmesser, bedeckt mit einer Schicht von 1 Zoll; man denke sich 172 Blätter eines Buches, den Durchmesser der Erde vorstellend, und die Dicke eines einzelnen Blattes, als die relative Höhe der Atmosphäre. Uebrigens berechnet sich die Dichtigkeit der Atmosphäre für eine Höhe von 10 Meilen so gering, dass der Druck der Atmosphäre in dieser Höhe kaum erkennbar sein würde. Schon in 8 Meilen Höhe entspricht der Druck nur 1^{mm} Quecksilber.

Die Temperatur der Atmosphäre ist an der Oberfläche der Erde am grössten, und vermindert sich, wenigstens in den unteren Schichten, für ohngefähr 600 Par. Fuss Erhebung um einen Grad Celsius, als Mittel aus zahlreichen Beobachtungen. Man glaubt indess, dass die Verminderung der Wärme in grösseren Entfernungen von der Erde weniger rasch vorschreitet. Aber in einer gewissen Höhe findet sich die Region des immerwährenden Schnees selbst in den heissesten Klimaten. Die Spitze der Anden z. B., welche sich unter dem Aequator zu 18000 Fuss erhebt, ist mit ewigem Schnee bedeckt. Die Linie des immerwährenden Schnees, die Schneegrenze, welche sich unter 0^0 Breite bei 15,000 Fuss befindet, sinkt allmälig in den höheren Breiten herab, indem sie in 60^0 Breite bei 6000 Fuss und in 75^0 Breite bei nur 1000 Fuss liegt.

Die Abnahme der Temperatur bei der Erhebung in die Atmosphäre wird zwei Ursachen zugeschrieben: 1) Der Eigenschaft, welche die Luft besitzt, durch Ausdehnung kalt zu werden, welche, wie bei dem Wasserdampfe, von einer mit der Verdünnung erfolgenden Zunahme der latenten Wärme der Luft abhängt. Man glaubt in der That, dass die eigentliche Temperatur der verschiedenen Luftschichten die ist, welche sich aus ihrer Verdünnung ergiebt, wenn man nämlich davon ausgeht, dass sie ursprünglich alle dieselbe Temperatur und Dichtigkeit, wie die unterste Schicht, gehabt hätten. 2) Dem Umstande, dass die Atmosphäre ihre Wärme vorzüglich von der Oberfläche der Erde erhält, denn die Sonnenstrahlen, welche durch die Atmosphäre gehen, scheinen von dieser nur unbedeutend absorbirt zu werden; sie scheinen die Atmosphäre nur unbedeutend zu erwärmen. Indess können einige Beobachtungen, welche man über die Wirkung der Sonnenstrahlen angestellt hat, mit diesem Umstande nicht leicht in Einklang gebracht werden. Ein Thermometer nämlich, dessen Kugel geschwärzt ist, steigt bekanntlich um eine gewisse Anzahl von Graden über die Temperatur der Luft, wenn man es den Sonnenstrahlen aussetzt; aber dies Steigen ist entschieden grösser auf hohen Bergen, als nahe am Spiegel des Meeres, und, was merkwürdig ist, grösser in den gemässigten, ja selbst in den kalten Klimaten, als in den heissen. Es ist daher die Frage zu beantworten, auf welche Weise die Wirkung der Sonnenstrahlen in den heissen Klimaten vermindert wird? (Graham.)

Brewster hat gefunden, dass die blaue Farbe des Himmels von polarisirtem Lichte herrührt, also von reflectirtem Lichte, wie das weisse Licht der Wolken. Die Luft der Atmosphäre muss also die Fähigkeit haben, die rothen und gelben Sonnenstrahlen zu absorbiren und die blauen Strahlen zu reflectiren. Theodor Saussure beobachtete, dass die blaue Farbe des Himmels in bedeutender Höhe immer dunkler und dunkler wurde, indem sie eine Beimischung von Schwarz erhielt, in Folge der Abwesenheit von weissem reflectirenden Bläschen-Dampfe oder Wolken. Die rothen und goldenen Tinten der Wolken scheinen mit einer Eigenschaft des Dampfes in Verbindung zu stehen, welche von Forbes entdeckt worden ist. Sieht man im Dunkeln durch Dampf hindurch, welcher unter einem Ueberdrucke von 5 bis 10 Pfund auf den Quadratzoll in die Atmosphäre ausströmt, nach einem Lichte, so scheint dasselbe tief hochgelb zu sein, gerade so, als wenn man es durch ein mit salpetrigen Dämpfen angefülltes Gefäss hindurch erblickte. Der Wasserdampf, indem er diese Farbe zeigt, ist mit Luft gemischt und befindet sich an der Grenze der Verdichtung, und es ist bekannt, dass der goldene Schein beim Sonnenuntergange von einer beträchtlichen Menge von Wasserdampf in der Atmosphäre herrührt und in der That ein allgemein bekanntes Vorzeichen vom Regen ist (Graham).

Die Bewegung der Luftmassen, der Wind, entsteht durch Ungleichheit der Temperatur an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche der Erde, oder in verschiedenen Gegenden der Atmosphäre von gleicher Höhe. Die primäre Bewegung ist immer ein aufsteigender Strom; die erwärmte und ausgedehnte Luft erhebt sich an einer Stelle als eine verticale Säule; dichtere und kältere Luft strömt nach dieser Stelle, und erzeugt so den horizontalen Strom, welchen man auf der Oberfläche der Erde wahrnimmt.

Gewisse Winde haben eine sehr beschränkte Ausdehnung und hängen von localen Umständen ab, z. B. der Seewind und Landwind (Seebriese und

Landbriese), welche man an den Küsten tropischer Länder bemerkt. Wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit wird die Oberfläche des Landes schneller erwärmt, als das Meer, so dass, bald nach Sonnenaufgang, die über der Erde ausgedehnte Luft anfängt, aufzusteigen; kältere Luft vom Meere her ersetzt diese und erzeugt so den Seewind. Aber nach Sonnenuntergang wird die Wärme der Erde, weil sie in geringerer Menge vorhanden, leichter durch Ausstrahlung zerstreut, als die des Meeres; die über der Erde stehende Luftsäule wird dichter und fliesst über die Oberfläche der Erde nach aussen ab, indem sie die Luft über dem Meere verdrängt und so den Landwind erzeugt. Es ist klar, dass diese untere Strömung von einer oberen in entgegengesetzter Richtung begleitet sein muss, oder dass die Luft bei diesen Winden in einem perpendiculären Wirbel von geringer Ausdehnung herumgeführt wird, dessen Bewegung sich innerhalb 24 Stunden zweimal ändert.

Eine grosse Bewegung ähnlicher Natur wird in der Atmosphäre durch die, im Vergleiche zur Temperatur der Polargegenden, so hohe Temperatur der Aequatorialgegenden herbeigeführt. Ueber den letzteren steigt die Luft beständig in die Höhe und ihre Stelle wird durch horizontale Strömungen von der Oberfläche der Erde, welche von der ersteren Gegend kommen, fortwährend ersetzt. Wenn daher die Erde still stände, so würde auf ihrer Oberfläche der Wind beständig von den Polen nach dem Aequator zu wehen, und in den oberen Schichten der Atmosphäre in entgegengesetzter Richtung, nämlich vom Aequator nach den Polen zu. Aber die Atmosphäre dreht sich täglich einmal um ihre Achse, wobei jeder Punkt ihrer Oberfläche nach einem im Raume nach Osten hin liegenden Punkte mit einer Geschwindigkeit geht, welche der Grösse seines Kreises, des Breitegrades auf der Erdkugel, proportional ist. Diese Geschwindigkeit ist folglich an den Polen Null, und erreicht an dem Aequator das Maximum. Hieraus folgt, dass die untere Strömung, der Polarstrom, indem sie nach dem Aequator hin strebt, beständig über Parallelen der Breite geht, welche einen grösseren Grad von Umdrehungsgeschwindigkeit nach Osten zu besitzen, als sie selbst besitzt, was uns auf der Oberfläche der Erde als ein Widerstand von Osten her fühlbar wird. Anstatt dass uns daher die Polarströmung als ein gerade von Norden kommender Wind, wie es wirklich der Fall ist, erscheint, erscheint sie uns als ein von Osten kommender Wind mit einer gewissen nördlichen Abweichung, welche sich in dem Maasse vermindert, als sich die Strömung dem Aequator nähert, wo sie geradezu von Osten kommt und den grossen Passatwind bildet, der innerhalb der Wendekreise beständig über den atlantischen und den stillen Ocean hin von Osten nach Westen zu weht. Unsere schneidenden Ostwinde des Frühjahrs zeigen eine niedere Temperatur, welche ihren arktischen Ursprung, ihr Herkommen von Norden, bescheinigen. Der Lauf der oberen oder Aequatorialströmung wird durch ähnliche Ursachen abgelenkt. Da sie vom Aequator ausgeht, so besitzt sie eine grössere Bewegungsgeschwindigkeit nach Osten zu, als die Parallelen der Breite besitzen, über welche sie gehen muss, und indem sie diese Bewegung nach Osten zu beibehält, so erscheint sie, wenn sie über diese Breiten geht, als ein von Westen kommender Wind, als Westwind. Die obere Strömung, welche in der, dem grossen Passatwinde entgegengesetzten Richtung weht, wurde von Humbold und Bonpland auf dem Pic von Teneriffa wirklich bemerkt,

und ihre Richtung ist oft durch vulkanische Asche, welche sie mit sich führte, angezeigt worden.

Auf dem grossen Oceane sind innerhalb der gemässigten Zone Westwinde bei weitem vorherrschend; man glaubt, dass sie die obere Strömung sind, welche sich auf die Oberfläche der Erde herabsenkt. Diese Westwinde mässigen das Klima der Westküsten von Europa und Amerika, welches viel milder, als das Klima der Ostküsten ist.

Die Beschaffenheit der Bewegung der Atmosphäre bei Orkanen ist kürzlich bedeutend aufgeklärt worden. Es scheint, dass sich diese in Kreisen bewegen und grosse, horizontale Wirbel sind, welche wahrscheinlich durch schief auf einander stossende Strömungen erzeugt werden, wie die kleinen Wirbel oder Wirbelwinde, welche sich an Strassenecken bilden. Der ganze Wirbel schreitet ebenfalls vorwärts, aber diese Bewegung ist nur langsam, im Vergleich zu seiner Umdrehungsgeschwindigkeit (Graham).

Wie S. 321 gesagt wurde, ist die atmosphärische Luft im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, oder vielmehr verschiedener Ammonverbindungen. Wenn man berücksichtigt, welche Rolle die Luft im Haushalte der Natur spielt, so leuchtet ein, dass genaue Kenntniss und fortgesetzte Untersuchung ihrer Zusammensetzung von hohem Interesse sein muss. Der Gehalt der Luft an Wasserdampf bedingt die Entstehung von Wolken und ist die Ursache des Thaus, Regens, Reifs, Schnees und Hagels. Das Sauerstoffgas der Luft wird für den Athmungsprocess, für die Verbrennung, für die Verwesung, für Oxydationen überhaupt, in ausserordentlicher Menge verbraucht, wie bei Sauerstoff erläutert ist. Es drängt sich daher die Frage auf, findet durch diese Processe eine fortwährende Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft statt? Sowohl bei dem Athmen, als auch bei dem Verbrennen der Heiz- und Leuchtmaterialien und bei der Verwesung gelangen höchst bedeutende Mengen von Kohlensäuregas in die Luft, in vielen Fällen auch Ammoniak, und ausserdem entströmt hier und da Kohlensäuregas in nicht minder bedeutender Menge der Erde. Man muss daher fragen, vergrössere sich der Kohlensäuregehalt und Ammoniakgehalt der Luft? Aus der Kohlensäure der Luft entnehmen die Pflanzen den Kohlenstoff zur Bildung ihrer organischen Bestandtheile und aus den Ammonverbindungen den Stickstoff für die stickstoffhaltigen dieser Bestandtheile. In welcher Beziehung steht nun der Vegetationsprocess zu den Processen, durch welche Kohlensäure und Ammoniak in die Luft kommen und Sauerstoff derselben entzogen wird? Abgesehen davon, dass das Stickstoffgas der Luft die energischen Wirkungen des Sauerstoffgases, durch Verdünnen, mildert, nimmt es auch wohl an Processen unmittelbar mehr Theil, als wir jetzt nachweisen können. Soviel ist gewiss, fehlte der Luft einer der aufgeführten Bestandtheile, es könnte im Haushalte der Natur nicht so sein, wie es ist; sie müssen deshalb wesentliche Bestandtheile genannt werden.

Die Leichtbeweglichkeit und das unausgesetzte Bewegtsein der Luft können glauben machen, die Luft habe überall zu allen Zeiten die gleiche Zusammensetzung, enthalte ihre Bestandtheile stets in demselben Verhältnisse. Ich brauche aber nur daran zu erinnern, dass die Luft zu derselben Zeit an einem Orte sehr feucht, an einem andern sehr trocken sein

kann, um zu beweisen, dass die durch örtliche Verhältnisse bewirkten Veränderungen der Luft sich nicht sofort ausgleichen. Die Grösse der Masse der Luft und der Umstand, dass die localen ändernden Wirkungen oft andauernd und in bedeutender Ausdehnung sich äussern, lassen selbst in der Luft im Freien eine rasche Vermischung zur Gleichartigkeit nicht zu. Begreiflich müssen Aenderungen des Gehalts von gleichem Betrage am auffallendsten bei denjenigen Bestandtheilen der Luft hervortreten, welche in relativ geringer Menge vorhanden sind. Eine Verminderung des Sauerstoffgehalts um ein halbes Zehntelprocent erscheint geringfügig, bei dem durchschnittlichen Gehalte von 20,6 Procent; eine Erhöhung des Kohlensäuregehalts um denselben Betrag ist aber eine Verdoppelung des durchschnittlichen Gehalts. Dass unter Umständen, wo lebhafter Luftwechsel nicht stattfindet, die Beschaffenheit der Luft sich sehr bedeutend ändern kann, wenn ändernde Ursachen thätig sind, liegt auf der Hand, so z. B. in nicht gut ventilirten Räumen, in denen sich viele Menschen oder Thiere aufhalten, in Kellern, Brunnen u. s. w.

Bei der Wichtigkeit, welche die Kenntniss der Beschaffenheit der Luft für uns hat, ist das Bestreben der Chemiker, möglichst genaue Methoden zur quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile aufzufinden, vollkommen erklärlich, und ebenso erklärlich ist es, dass sich mit der Untersuchung der Luft die ausgezeichnetsten Chemiker befasst haben.

Den Wasserdampf erhält die atmosphärische Luft, im Freien, von der Oberfläche des Meeres, der Seen, der Flüsse u. s. w. und des feuchten Bodens. Die Menge des Wasserdampfs, welche in die Luft aufsteigen kann, wird im Allgemeinen durch die Temperatur bedingt (S. 236); sie ist grösser in heissen Gegenden, als in kälteren, grösser im Sommer, als im Winter, grösser bei Tage, als bei Nacht. Selten oder nie ist der Wassergehalt der Luft so gross, als er nach der stattfindenden Temperatur sein könnte, das heisst, selten oder nie ist die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Der Grad der Sättigung mit Wasserdampf hat auf manchfache Erscheinungen und Processe den wichtigsten Einfluss, z. B. auf das Verdunsten des Wassers und das Trocknen.

Zur Ermittlung des Betrages der Feuchtigkeit der Luft dienen meistens die Hygrometer, namentlich das Hygrometer von Daniell und das Psychrometer von August. Das Hygrometer von Daniell lässt bekanntlich den Thaupunkt erkennen, die Temperatur, wobei der Wasserdampf der Luft anfängt zu Wasser verdichtet zu werden, also die Temperatur, bei welcher sich die Luft im Sättigungszustande befinden würde. Angenommen, die Temperatur der Luft sei 20° C. und der Thaupunkt zeige sich bei 10° C. Bei 10° C. ist die Tension des Wasserdampfs $9,1^{mm}$ (S. 104). Steht daher das Barometer 760^{mm}, so beträgt die Menge des Wasserdampfs $\frac{9,1}{760}$ des Volumens der Luft, das ist $\frac{1}{83,5}$. Die Luft enthält also auf 83,5 Vol. trockene Luft 1 Vol. Wasserdampf. Dies ist die absolute Menge des Wasserdampfs, die absolute Feuchtigkeit. Wäre die Luft bei 20° C. mit Wasserdampf gesättigt, so würde die Tension des Wasserdampfs $17,4^{mm}$ betragen. $\frac{9,1}{17,4} = 0,56$ ist daher die relative Menge des Wasserdampfs, die relative Feuch-

tigkeit der Luft. Sie ist wie man sieht der Quotient aus der Division der gefundenen Tension durch die Tension, welche der Temperatur nach stattfinden kann. Die relative Menge des Wasserdampfs drückt den Grad der Sättigung des Raumes mit Wasserdampf aus, von ihr hängen die hygroskopischen Erscheinungen ab.

August's Psychrometer lässt den Betrag an Wasserdampf in der Luft, aus dem ungleichen Stande eines trockenen und eines nassen Thermometers erkennen. Je trockener die Luft ist, desto grösser wird die Differenz der Anzeigen der beiden Thermometer sein, denn desto bedeutender ist die, die Temperaturerniedrigung des nassen Thermometers veranlassende Verdunstung des Wassers. Aus der Temperaturdifferenz berechnet sich die Tension des Wasserdampfs der Luft nach der Formel:

$$e = e' - 0{,}00077\,(t - t')\,b$$

in welcher e die gesuchte Tension, e' die, der Temperatur des nassen Thermometers entsprechende Tension, $t - t'$ die Temperaturdifferenz, b der Barometerstand. Ist z. B. $b = 750^{mm}$, $t = 15^0$ C., $t' = 10^0$ C. beobachtet worden, so ist die Tension:

$$9{,}1 - 0{,}00077 \,.\, 5 \,.\, 750 = 6{,}28^{mm}.$$

Bei 15^0 C. hätte die Tension des Wasserdampfs $12{,}7^{mm}$ betragen können, die relative Feuchtigkeit der Luft ist also $\frac{6{,}28}{12{,}7}$ = nahezu $^1/_2$, das heisst, die Luft ist nahezu halb mit Wasserdampf gesättigt [1]).

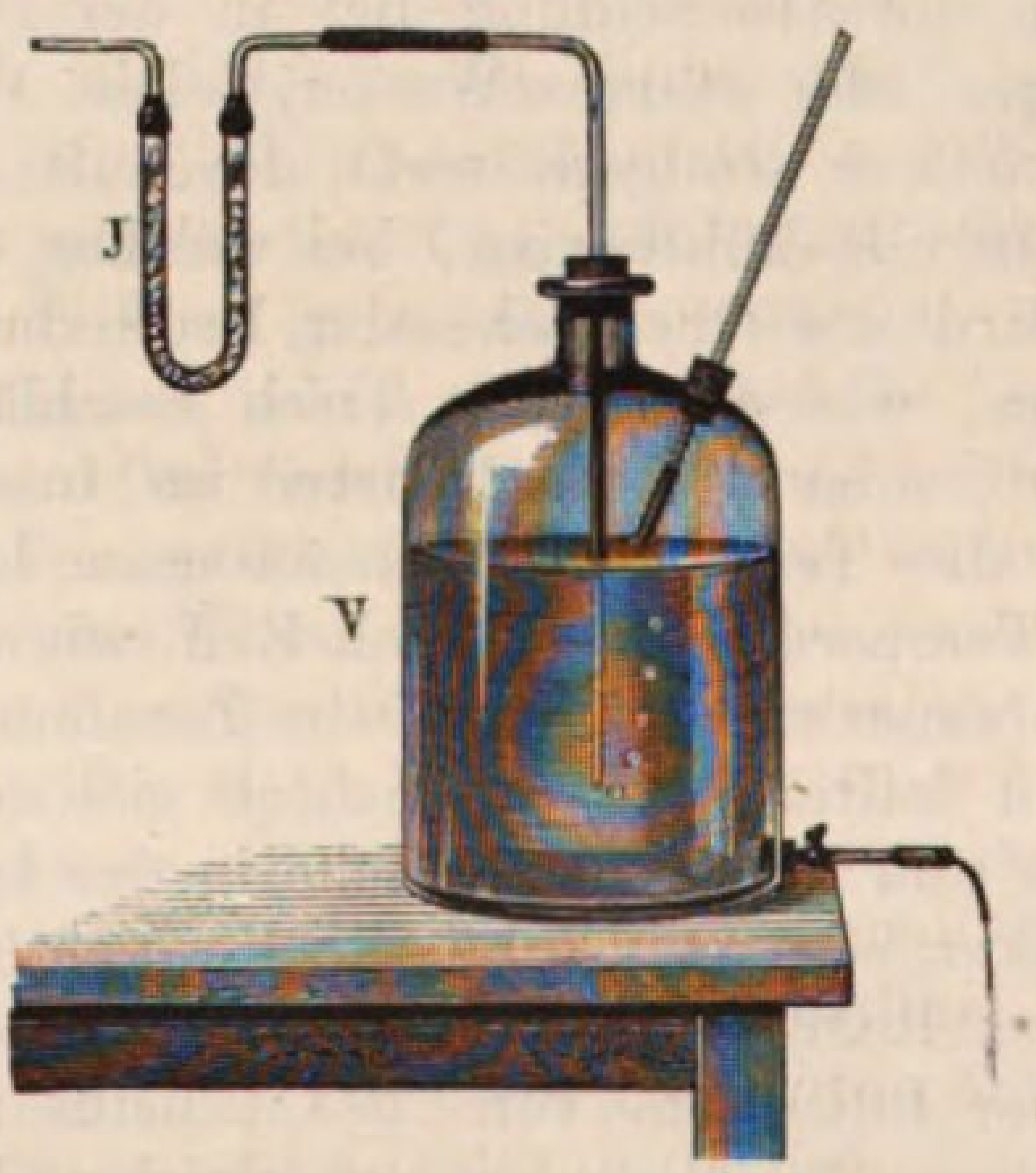
Verschiedene Ursachen veranlassen die Abscheidung des in der Luft vorhandenen Wasserdampfs als flüssiges oder starres Wasser. Die Verdichtung des Dampfs muss begreiflich immer erfolgen, wenn die Luft auf irgend eine Weise unter die Temperatur abgekühlt wird, bei welcher der vorhandene Dampf bestehen kann. Wird die Oberfläche der Erde durch Ausstrahlung erkältet, so entsteht Thau, wie ein kalter Tisch beschlägt, den man in ein warmes Zimmer bringt, oder wie die Fenster im Innern eines Zimmers beschlagen, wenn sich die Temperatur der äusseren Luft erniedrigt. Bei hinreichend niedriger Temperatur bildet sich Reif, wie aus gleichem Grunde an den Fenstern Eisblumen sich bilden. Beim Zusammentreffen von feuchter warmer Luft und kalter Luft verdichtet sich der Dampf in der Luft zu kleinen Bläschen und Tröpfchen, welche in der Luft schweben, es entstehen Nebel oder Wolken oder es erfolgt die Verdichtung zu grösseren niederfallenden Tropfen, zu Regen. Angenommen, ein warmer Luftstrom von 25^0 C. und ein kalter Luftstrom von 10^0 C., beide mit Wasserdampf gesättigt, treffen zusammen und mischen sich zu gleichem Volumen. Die Tension des Dampfes bei 25^0 C. beträgt $23{,}5^{mm}$, bei 10^0 C. $9{,}1^{mm}$, die mittlere Tension würde also $16{,}3^{mm}$ betragen. Aber bei der mittleren Temperatur, $17{,}5^0$ C., beträgt die Tension $14{,}9^{mm}$, es muss daher der Ueberschuss des Dampfes, der Tension $2{,}6^{mm}$ entsprechend, zu Wolken oder Regen verdichtet werden. Im Sommer tritt deshalb Regen ein, wenn die Luft durch einen kalten Luftstrom abgekühlt wird, im Winter, wenn sie durch einen wärmeren Luftstrom erwärmt wird. Bei hinreichender Erniedrigung der Temperatur erfolgt die Verdichtung des Wasserdampfs

[1]) Siehe Bd. I, S. 226.

zu kleinen Eiskrystallen, zu Schnee. Die Bildung von Wolken und Regen kann auch durch die Abkühlung veranlasst werden, welche beim Aufsteigen von Luftströmen in Folge der Ausdehnung stattfindet. Man bemerkt eine Wolke unter der Glocke einer Luftpumpe, auf deren Teller man ein wenig Wasser gebracht hat, wenn man einige rasche Züge mit der Pumpe thut. Trifft z. B. ein über flaches Land wehender Wind ein Gebirge, so steigt er an diesem auf und erzeugt auf dessen Gipfel eine Wolke. Die Wolke scheint auf dem Gebirge zu ruhen, weil sie fortwährend entsteht, ebenso wie die Wolken in der Luft unverändert zu schweben scheinen, ungeachtet sie auf der unteren Seite, durch Verdunstung der Bläschen und Tröpfchen fortwährend verschwinden, auf der oberen Seite fortwährend sich erneuern. Die Entstehung des Hagels ist noch nicht ganz aufgeklärt; er kommt nur im Sommer und in wärmeren Klimaten vor und stets nur so lange die Sonne über dem Horizonte steht. Elektricitätserscheinungen begleiten ihn, und es hat sich erwiesen, dass kleinere Districte durch zahlreiche Blitzableiter vor ihm geschützt werden.

Der Wassergehalt der Luft kann auch direct bestimmt werden nach einem Verfahren, das wir Brunner verdanken und dessen Princip für andere Zwecke, namentlich zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft ebenfalls zu verwenden ist. Lässt man aus dem Fig. 87 abgebildeten Glasgefässe *f*, dem schon S. 251 erwähnten Aspirator, Wasser abfliessen, so wird begreiflich ein, dem Volumen des abfliessenden Wassers entsprechendes, oder richtiger, daraus zu berechnendes Volumen Luft durch die U förmige Röhre *J* gesogen. Enthält nun diese Röhre eine Substanz, welche den Wasserdampf aus der Luft wegnimmt, also eine von den Substanzen, welche zum Trocknen der Gase dienen, so ergiebt die Gewichtszunahme der vor dem Versuche gewogenen Röhre, die Menge des Wassers in dem Volumen der durchgegangenen Luft. Da man zur Berechnung dieses Volumens die Temperatur der Luft im Aspirator kennen muss (s. unten), so ist auf ersichtliche Weise ein Thermometer in demselben befestigt.

Fig. 87.

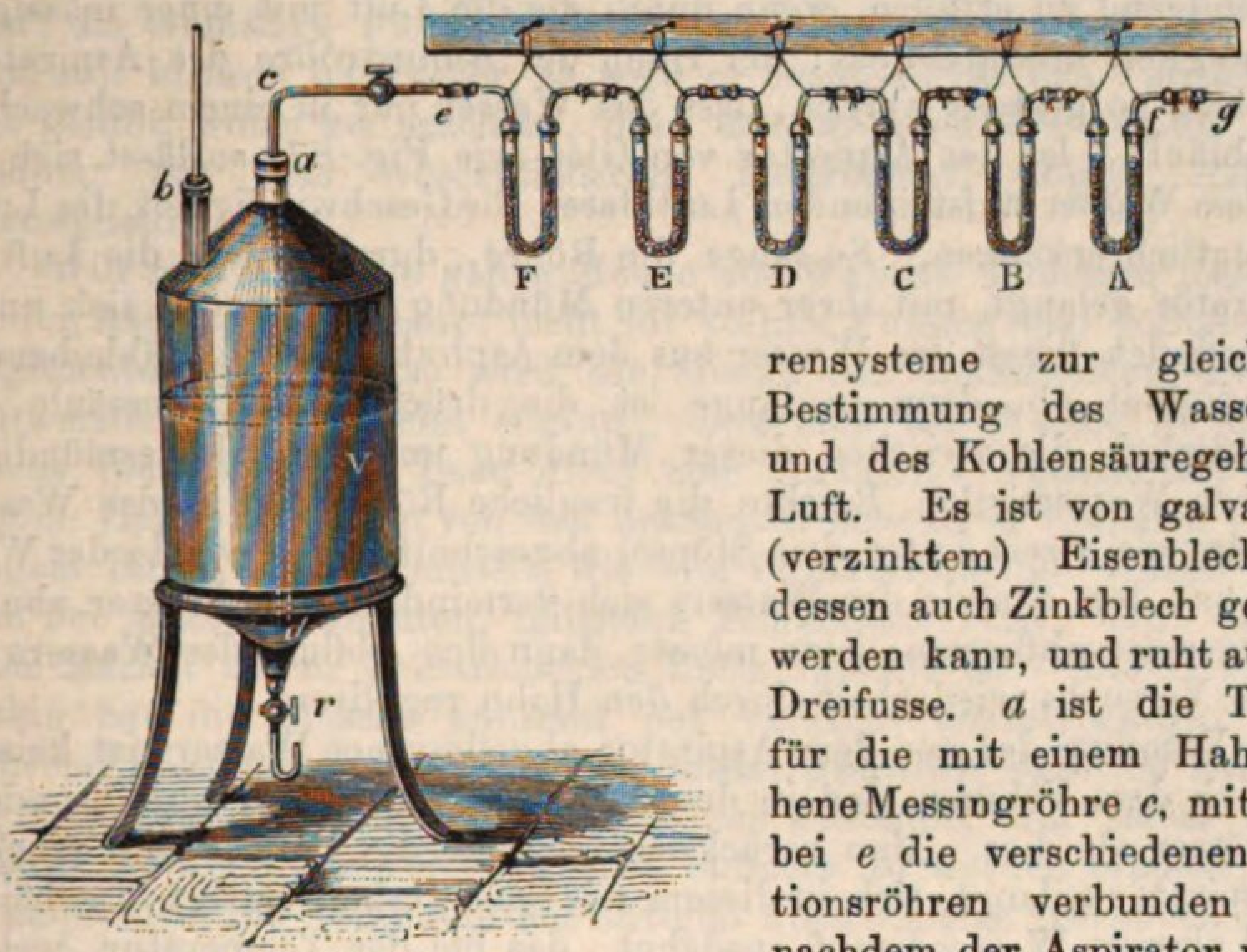


Zur Sicherung des Resultats begnügt man sich nicht mit einer einzigen wasserentziehenden Röhre, sondern wendet man mehrere solcher Röhren an; fügt man nun diesen Röhren noch Röhren hinzu, worin sich eine Substanz befindet, von der die Kohlensäure der Luft zurückgehalten wird, so erfährt man aus der Gewichtszunahme dieser Röhren die Menge der Kohlensäure in dem durchgegangenen Volumen Luft, so verbindet man die quantitative Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft, mit der quantitativen Bestimmung des Wassergehalts.

Es brauchte wohl kaum gesagt zu werden, dass sich als Aspirator jedes andere, mit den Absorptionsröhren zu verbindende Abflussgefäss benutzen

lässt, z. B. ein Gefäss von Metallblech, ja selbst ein Fass. Fig. 88 zeigt den von **Regnault** empfohlenen Aspirator, mit dem vollständigen Röh-

Fig. 88.



rensysteme zur gleichzeitigen Bestimmung des Wassergehalts und des Kohlensäuregehalts der Luft. Es ist von galvanisirtem (verzinktem) Eisenblech, statt dessen auch Zinkblech genommen werden kann, und ruht auf einem Dreifusse. *a* ist die Tubulatur für die mit einem Hahn versehene Messingröhre *c*, mit welcher bei *e* die verschiedenen Absorptionsröhren verbunden werden, nachdem der Aspirator mit Wasser gefüllt ist. Weshalb diese Röhre *c*, sowie die entsprechende Röhre an dem Aspirator Fig. 87 tief hinabreicht, nicht unmittelbar unter dem Stöpsel endet, wird unten erläutert werden; *b* ist die Tubulatur für das Thermometer und zum Füllen des Aspirators mit Wasser; *r* ist der Hahn der Abflussröhre.

Form und Einrichtung dieses Aspirators sind sehr zweckmässig. Die Höhe der Tubulatur *b* gestattet, den Aspirator vollständig durch dieselbe mit Wasser zu füllen; die Röhre *c* kann deshalb mittelst eines Metallstöpsels und Kitt oder eines mit Wachs getränkten und verkitteten Korkes, ein für allemal in der Tubulatur *a* befestigt werden. Die Abflussröhre ist so angebracht, dass das Wasser aus dem Aspirator vollständig abfliesst, dass also die Menge dieses Wassers ein für allemal ermittelt werden kann. Damit nicht Luft durch die Abflussröhre eindringe, nachdem das Wasser völlig abgeflossen ist, ist sie an ihrem Ende aufwärts gebogen.

Von den sechs Absorptionsröhren, welche durch Kautschukröhren unter einander und auf gleiche Weise mit dem Aspirator bei *e* verbunden sind, und welche, selbstverständlich, ebenso gut mit jedem anderen Aspirator verbunden werden können, enthalten *A* und *B* kleine, mit reiner concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke, *C* und *D* feuchtes Kalkhydrat, *E* und *F* wiederum mit Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke. Die Körke der Röhren sind mit Siegellack überzogen. *A* und *B* werden vor dem Versuche zusammen gewogen; sie entziehen der Luft den Wasserdampf. *C*, *D* und *E* werden ebenfalls zusammen gewogen; in *C* und *D* bleibt die Kohlensäure der Luft, und *E* hält die Feuchtigkeit zurück, welche von der trockenen Luft aus dem Kalkhydrate jener Röhren weggeführt wird. Die Röhre *F* wird nicht gewogen, da sie nur den Zweck hat

zu verhindern, dass Wasserdunst aus dem Aspirator nach *E* gelange [1]). An *A* ist bei *f* eine lange Glasröhre *g* befestigt, welche dem Apparate die zu untersuchende Luft von dem betreffenden Orte zuführt [2]).

Die Absorptionsröhren sind begreiflich nur dann im Stande ihren Zweck genügend zu erfüllen, wenn durch sie die Luft mit einer mässigen Geschwindigkeit hindurchgeht; der Hahn der Abflussröhre des Aspirators muss deshalb so gestellt werden, dass das Wasser nur in einem schwachen Strahle abläuft. Ist der Aspirator von Glas, wie Fig. 87, so lässt sich an den, in dem Wasser aufsteigenden Luftblasen die Geschwindigkeit des Luftstroms deutlich erkennen. So lange die Röhre, durch welche die Luft in den Aspirator gelangt, mit ihrer unteren Mündung (*d*, Fig. 88) sich unter Wasser befindet, fliesst das Wasser aus dem Aspirator mit gleichbleibender Geschwindigkeit ab, denn so lange ist die drückende Wassersäule die gleiche, nämlich die zwischen dieser Mündung und der Abflussmündung befindlichen Wassersäule. Reichte die fragliche Röhre tief in das Wasser hinab, wäre sie direct unter dem Stöpsel abgeschnitten, so würde der Wasserdruck mit dem Stande des Wassers sich vermindern, das Wasser abnehmend langsamer abfliessen; man müsste dann den Abfluss des Wassers im Laufe des Versuchs wiederholt durch den Hahn reguliren.

Das Volumen des aus dem Aspirator abgeflossenen Wassers ist keineswegs gleich dem Volumen der in den Aspirator getretenen Luft, sondern es ist grösser als dies. Man berücksichtige, dass die Luft absolut trocken in den Aspirator gelangt, sich in diesem mit Feuchtigkeit sättigt, das heisst, um das Volumen Wasserdampf ausdehnt, das bei der Temperatur, welche das Thermometer zeigt, sich bilden kann. Das abgeflossene Volumen Wasser entspricht also dem Volumen der trockenen Luft, plus dem Volumen des Wasserdampfs, es ist das Volumen der feuchten Luft im Aspirator; aus diesem muss das Volumen der trockenen Luft berechnet werden (siehe unten).

Wie erfährt man das Volumen des abgeflossenen Wassers? Wenn der Aspirator zur völligen Füllung und zum völligen Abflusse eingerichtet ist, wie Fig. 88, und wenn die Capacität desselben, oder vielmehr die Menge des Wassers, welche aus ihm abfliesst, ermittelt ist [3]), so entspricht eben

[1]) Mit concentrirter Kalilauge befeuchtete Glasstücke zur Absorption der Kohlensäure anzuwenden, wie es früher empfohlen wurde, ist unzulässig, weil die Lauge auch Sauerstoffgas absorbirt (H. Rose, Hlasiwetz). Chlorcalcium soll die Luft nicht vollständig trocknen und das Ozon der Luft macht Chlor daraus frei (Hlasiwetz). Auch die concentrirte Schwefelsäure hat, als wasserentziehende Substanz, Anfechtung erlitten; sie soll nämlich Kohlensäure absorbiren (Hlasiwetz), was indess Fresenius nicht bestätigt fand (Quant. Analyse 5. Aufl., S. 901). Will man anstatt der Glasstücken, Bimssteinstücken nehmen, wie es Brunner gethan und gewiss zweckmässig ist, so muss man berücksichtigen, was S. 195 Anm. 2 gesagt wurde.

[2]) Es ist Karsten, wenn ich nicht irre, welcher gefunden hat, dass Luft durch Kautschukröhren geleitet, kohlensäurehaltig wird, also oxydirend auf Kautschuk wirkt (durch Ozon?). Eine lange Kautschukröhre statt der Glasröhre zu nehmen, dürfte daher nicht statthaft sein.

[3]) Steht eine gute Decimalwage, überhaupt grosse Wage zu Gebote, so wird diese Menge am besten durch Wägung ermittelt. Man füllt den Aspirator, nachdem die Röhre *c* in demselben befestigt ist, durch *a* mit Wasser von mittlerer Temperatur, etwa 15° C., setzt das Thermometer dicht ein und wägt ihn, auf dem Dreifuss gestellt, mit diesem. Dann lässt man das Wasser völlig abfliessen, bringt ihn

dieser Menge jedesmal die völlige Entleerung nach völliger Füllung. Man stellt dann den Aspirator über eine Wanne, welche die ganze Menge des Wassers aufzunehmen vermag, oder man lässt das Wasser wegfliessen. Regnault giebt dem Aspirator eine Grösse, dass er 50 bis 100 Liter fasst; die einmalige Füllung mit Wasser reicht dann stets aus. Ist der Aspirator kleiner, handlicher, so wird er eventuell für den Versuch wiederholt gefüllt, wobei zu beachten, dass man während des Füllens die Verbindung mit dem Absorptionsrohr unterbricht, durch Hahn oder Quetschhahn.

Will man nicht die ganze Menge des Wassers abfliessen lassen, oder ist der Aspirator überhaupt nicht für völlige Füllung und völligen Abfluss eingerichtet (Fig. 87), so wird die Menge des abfliessenden Wassers am bequemsten auf die Weise erkannt, dass man das Wasser in eine Messflasche fliessen lässt. Dazu dient eine geräumige Flasche mit nicht zu weitem Halse, z. B. eine von den bekannten bauchigen Flaschen mit etwas langem Halse. Man ermittelt, wie viel Cubikcentimeter Wasser die Flasche bei einer bestimmten, mittleren Temperatur fasst, wenn sie bis zu einer Marke, einem Feilstriche am Halse, gefüllt ist. Damit man nicht nöthig hat die Flasche während des Versuchs auszutrocknen, wenn sie während desselben entleert werden muss, geschieht auch die Ermittelung der Capacität in nicht ausgetrocknetem Zustande, und selbst wenn die Flasche während des Versuchs nicht entleert zu werden braucht, ist dies zu empfehlen, um überhaupt des lästigen Austrocknens überhoben zu sein [1]).

wieder auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Die Differenz zwischen diesem und jenem Gewichte ist nicht genau das Gewicht des abgeflossenen Wassers, es ist zu niedrig um das Gewicht der von dem Wasser aus dem Aspirator verdrängten Luft, weniger dem Gewichte der durch die Gewichtsstücke verdrängten Luft (Seite 100). Für unseren Zweck genau genug erfährt man das danach corrigirte Gewicht, wenn man dem gefundenen Gewichte (der erwähnten Differenz) $^1/_{1000}$ desselben addirt. Gesetzt also, die Differenz, das uncorrigirte Gewicht sei zu 40,15 Pfund, also 20,075 Kilo oder 20075 Grm. gefunden worden, so ist das corrigirte Gewicht 20075 + 20 = 20095 Grm. Das Volumen von 20095 Grm. Wasser, in Cubikcentimetern, erfährt man, wenn man diese Zahl mit der Zahl multiplicirt, welche das Volumen von 1 Grm. Wasser bei der betreffenden Temperatur angiebt, das Volumen von 1 Grm. Wasser bei 4^0 C. = 1 CC. gesetzt (S. 232). War also die Temperatur des Wassers + 15^0 C., so ist das Volumen der 20095 Grm. Wasser 20095 . 1,0008 = 20111 CC. (s. auch die folgende Anmerkung).

[1]) Zur Ermittelung der Capacität der Waschflasche spühlt man die Flasche erst mit Wasser aus, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt ist, dann mit reinem Wasser, lässt sie austropfen und stösst sie dann wiederholt mit der Mündung gegen die Hand, um soviel als möglich das zurückgebliebene Wasser zu entfernen. Aeusserlich gut abgetrocknet, tarirt man sie hierauf, füllt sie bis zur Marke mit Wasser von mittlerer Temperatur, wägt sie wieder und bestimmt die Temperatur des Wassers. Aus dem so gefundenen Gewichte des Wassers berechnet man das Volumen, wie in der vorigen Anmerkung gelehrt. Gesetzt, das Gewicht des Wassers sei zu 5062 Grm. gefunden worden, so ist das corrigirte Gewicht 5062 + 5 = 5067 Grm. War die Temperatur des Wassers 15^0 C., so ist das Volumen des Wassers 5067 . 1,0008 = 5071 CC. — Durch die Messflasche kann auch die Capacität eines grossen, für völligen Abfluss eingerichteten Aspirators ermittelt werden. Den letzten Antheil Wasser fängt man in kleinen Messflaschen auf, oder lässt ihn in eine tarirte Flasche fliessen und wägt ihn. Gesetzt, die vorhin erwähnte Messflasche habe aus einem Aspirator viermal gefüllt werden können und schliesslich seien noch 520 Grm. Wasser abgeflossen. Die vier Füllungen der Messflasche entsprechen 5071 . 4 = 20284 CC. Wasser; die 520 Grm. Wasser sind 521 CC.; im Ganzen sind also 20805 CC. Wasser aus dem Aspirator geflossen.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Luft genügt es im Allgemeinen, 10000 bis 20000 CC. Luft durch die Absorptionsröhren gehen zu lassen, aber für die Bestimmung des Kohlensäuregehalts, der weit geringer ist, als der Wassergehalt, nur etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ von diesem beträgt, sollten nicht unter 50000 CC. Luft die Röhren passiren. Dies gilt für gewöhnliche Umstände; unter anderen Umständen kann die Luft so reich an Wasserdampf und Kohlensäure sein, dass eine geringere Menge zur Untersuchung genügt (s. später).

Das Wägen der Absorptionsröhren, nach beendetem Versuche, muss möglichst unter denselben Verhältnissen, namentlich bei derselben Temperatur und bei demselben Feuchtigkeitszustande der Luft des Zimmers geschehen, unter denen die Röhren vor dem Versuche gewogen wurden. Die verhältnissmässig grosse Oberfläche der Röhren kann sonst bedeutende Unrichtigkeiten in das Resultat bringen, und natürlich um so bedeutendere, je geringer die Gewichtszunahme der Röhren ist.

Soll nur der Kohlensäuregehalt der Luft ermittelt werden, so ist es doch erforderlich, vor den Absorptionsröhren für die Kohlensäure wasserentziehende Röhren anzubringen, die man dann aber begreiflich nicht zu wägen braucht. Das die Kohlensäure absorbirende Kalkhydrat würde auch Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Wenn aber, im anderen Falle, nur der Wassergehalt der Luft ermittelt werden soll, so sind die Röhren zur Absorption der Kohlensäure überflüssig, es wäre denn, dass man mit sehr kohlensäurereicher Luft operirte, in welchem Falle das Absorptionsvermögen des Wassers (im Aspirator) für Kohlensäuregas, einen beachtenswerthen Fehler in das Resultat bringen würde.

Die nach Beendigung des Versuchs auszuführenden Berechnungen sind sehr einfach. Sollen der Wassergehalt und Kohlensäuregehalt der Luft in Gewichtstheilen angegeben werden, so reducirt man das Volumen der untersuchten, das heisst der in den Aspirator gesogenen und hier mit Feuchtigkeit gesättigten Luft — es ist, wie oben gesagt, dem Volumen des abgeflossenen Wassers gleich — auf trockene Luft von 0° C. und 760^{mm} B.[1]) Durch Multiplication dieses Volumens (in C C.) mit 0,0012932, das ist dem Gewichte von 1 CC. Luft bei 0° C. und 760^{mm} in Grammen, erfährt man das Gewicht der Luft. Die Gewichte Wasser oder Kohlensäure sind unmittelbar gefunden; man berechnet nun, wie viel Wasser und Kohlensäure auf 100 oder 1000 oder 10000 u. s. w. Gewichtstheile Luft kommen, oder wie viel Wasser und Kohlensäure in 100 oder 1000 u. s. w. Vol. Luft enthalten sind. Ein Beispiel mag angeführt werden. Es flossen bei einem Versuche 25952 CC. Wasser aus dem Aspirator, es betrug also das Volumen der feuchten Luft 25952 CC. Das Thermometer zeigte im Aspirator 10° C.; der Barometerstand war 332 Linien (27″ 8‴) = 749^{mm} [2]). Die Gewichtszunahme der wasserabsorbirenden Röhren betrug 0,188 Grm.; die Gewichtszunahme der kohlensäureabsorbirenden Röhre 0,030 Grm.

[1]) Nach den Formeln:

$$V_0 = \frac{V \,.\, 273 \,.\, (B - f)}{(273 + t) \,.\, 760} \text{ oder } V_0 = \frac{V \,.\, (B - f)}{(1 + 0{,}003665 \,.\, t) \,.\, 760}$$

in denen V das Volumen der feuchten Luft in CC.; t die Temperatur derselben in Graden Celsius; B der Barometerstand in Millimetern, f die Tension des Wasserdampfs in Millimeter, bei der Temperatur t (Einleitung Seite 101 u. f.)

[2]) Einleitung Seite 97.

Nach der Rechnung:

$$V_0 = \frac{25952 . 273 . (749 - 9)}{(273 + 10) . 760} \text{ oder } V_0 = \frac{25952 . (749 - 9)}{(1 + 0,003665 . 10) . 760}$$

ergiebt sich das Volumen trockener Luft (V_0) = 24376 CC.[1]). Diese Zahl multiplicirt mit 0,0012932 giebt 31,523 Grm. trockener Luft.

Die untersuchte Luft bestand also aus 31,523 Grm. Sauerstoff und Stickstoff (kohlensäurefreie und wasserfreie Luft) 0,188 Grm. Wasserdampf, 0,030 Grm. Kohlensäuregas; sie enthielt in 10000 Gewichtstheilen: 5,9 Gewichtstheile Wasserdampf und 0,94 Gewichtstheile Kohlensäuregas (31,523 + 0,188 + 0,030 : 0,188 = 10000 : x u. s. w.).

Soll der Gehalt der Luft an Wasserdampf und Kohlensäuregas in Volumen angegeben werden, so berechnet man das Volumen der feuchten Luft, wie angegeben, auf trockene Luft von 0° C. und 760^{mm} B. Ferner berechnet man aus dem gefundenen Gewichte des Wassers und der Kohlensäure, das Volumen Wasserdampf und Kohlensäuregas bei 0° C. und 760^{mm} B., wozu angeführt werden mag, dass 1 Milligrm. Wasser = 1,243 CC. Wasserdampf von 0° C. und 760^{mm} (1 Grm. Wasser = 1243 CC. Dampf)[2]) und dass 1 Milligrm. Kohlensäure = 0,5058 CC. Kohlensäuregas von 0° C. und 760^{mm} B. (1 Grm. Kohlensäure = 505,8 CC. Kohlensäuregas). Dann berechnet man schliesslich aus diesen Daten, wie viel Volumina Wasserdampf und Kohlensäuregas auf 100 oder 1000 oder 10000 Vol. trockener Luft kommen, oder in 100 oder 1000 u. s. w. der Luft enthalten waren.

In dem angeführten Beispiele war das Volumen der kohlensäurefreien und wasserfreien Luft bei 0° C. und 760^{mm} B. 24376 CC. Die 0,188 Grm. Wasser sind 188 . 1,243 = 233,7 CC. Wasserdampf, die 0,030 Grm. Kohlensäure sind 30 . 0,5058 = 15,2 CC. Kohlensäuregas. Danach enthält die Luft in 10000 Vol.: 95 Vol. Wasserdampf und 6,2 Vol. Kohlensäuregas.

[1]) Die Rechnung ist mit Hülfe von Logarithmen und der Seite 102 gegebenen Hülfstabellen schnell ausgeführt; z. B.:

log. 25952 = 4,4141708
log. 273 = 2,4361626
log. 740 = 2,8692317
9,7195651
— 5,3326000
4,3869651 Zahl 24376.

log. 283 = 2,4517864
log. 760 = 2,8808136
5,3326000

Oder:

log. 25952 = 4,4141708
log. 740 = 2,8692317
7,2834025
— 2,8964458
4,3869567 Zahl 24376.

log. 1,03665 = 0,0156322
log. 760 = 2,8808136
2,8964458

[2]) Bei Vergleichung der Volumina der Dämpfe und Gase nimmt man bekanntlich an, dass sich die Dämpfe gegen Druck und Temperatur den Gasen gleich verhalten, was in Wirklichkeit nicht der Fall. Wir sagen, das specif. Gewicht des Wasserdampfs ist bei 0° C. und 760^{mm} B. 0,622 (Luft = 1,000), meinen aber, das specifische Gewicht würde so sein, wenn sich Dampf von höherer Temperatur auf 0° C. abkühlen liesse, ohne theilweise Verdichtung zu Wasser. In Wirklichkeit hat Dampf von 0° C. ein weit geringeres specifisches Gewicht (siehe Anmerkung auf Seite 254).

233,7 CC. Wasserdampf von 0° C. und 760mm B. sind bei der Temperatur, welche die untersuchte Luft hatte — sie mag gleich der im Aspirator, also zu 10° C. angenommen werden — und bei dem Barometerstande während des Versuchs, also bei 749mm B. 245,8 CC. [1]), 15,2 CC. Kohlensäuregas sind unter denselben Umständen 15,98 CC., 24376 CC. der kohlensäurefreien und wasserfreien Luft sind bei 10° C. 25640 CC. [2]). Die durch die Absorptionsröhren gegangene Luft bestand daher aus 25640 CC. Sauerstoffgas und Stickstoffgas (trockene, kohlensäurefreie Luft), 245,8 CC. Wasserdampf und 15,98 CC Kohlensäuregas, sie betrug im Ganzen 25901,7 CC. Natürlich berechnet sich auch in diesem Falle der Gehalt an Wasserdampf und Kohlensäuregas in 10000 Vol. Luft wie oben, da das Volumverhältniss durch die Temperatur und den Druck nicht geändert wird.

Enthalten 25901,7 CC. Luft 0,188 Grm. Wasser, so sind in einem Cubikmeter (einer Million CC.) der Luft 7,26 Grm. Wasser enthalten.

Wenn man genöthigt ist, vor der Kohlensäure das Wasser aus der Luft zu beseitigen, wie bei dem eben beschriebenen Brunner'schen Verfahren, so erwächst daraus die Gefahr, durch unvollständige Entziehung des Wassers einen sehr bedeutenden Fehler in die Bestimmung der Kohlensäure zu bringen, da in den Röhren, welche zur Absorption der Kohlensäure dienen, oder in den folgenden Trockenröhren, der Rest des Wassers zurückgehalten wird, also für Kohlensäure in Rechnung kommt. Stehen z. B. in der zu untersuchenden Luft Kohlensäure und Wasser in dem Gewichtsverhältnisse von 1 : 10 und geht $^1/_{10}$ des Wasserdampfes unabsorbirt durch die Absorptionsröhren für Wasserdampf, so ist zwar der Fehler in der Bestimmung des Wassergehalts nicht bedeutend, er beträgt 5 Procent, aber der Kohlensäuregehalt wird um 50 Procent zu hoch gefunden. Ausserdem hat es Schwierigkeit, Glasgefässe mit grosser Oberfläche so genau zu wägen, wie es bei den Absorptionsröhren für Kohlensäure erforderlich ist, sollen nicht erhebliche Fehler in die Bestimmung der Kohlensäure eintreten (siehe oben). Hlasiwetz, der das Verfahren vielfach geprüft hat, verwirft es ganz [3]) und jedenfalls ist es sicherer, ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft anzuwenden, das frei ist von den erwähnten möglichen Fehlerquellen. Solche Verfahren sind das von Mohr und von v. Gilm und das von Pettenkofer empfohlene Verfahren.

Wenn man die Luft durch eine Lösung von Barythydrat leitet oder mit der Lösung zusammenbringt, so nimmt der Baryt die Kohlensäure aus der Luft weg und es entsteht kohlensaurer Baryt, der unlöslich ist. Die Menge des entstandenen kohlensauren Baryts durch directe Wägung zu bestimmen, geht nicht, weil sich ein Theil desselben fest an das Glas anlegt; die Bestimmung muss daher auf andere Weise erfolgen. Entweder verwandelt man den kohlensauren Baryt in Chlorbarium und berechnet

1) $\frac{233{,}7 \cdot 283 \cdot 760}{273 \cdot 749} = 245{,}8.$

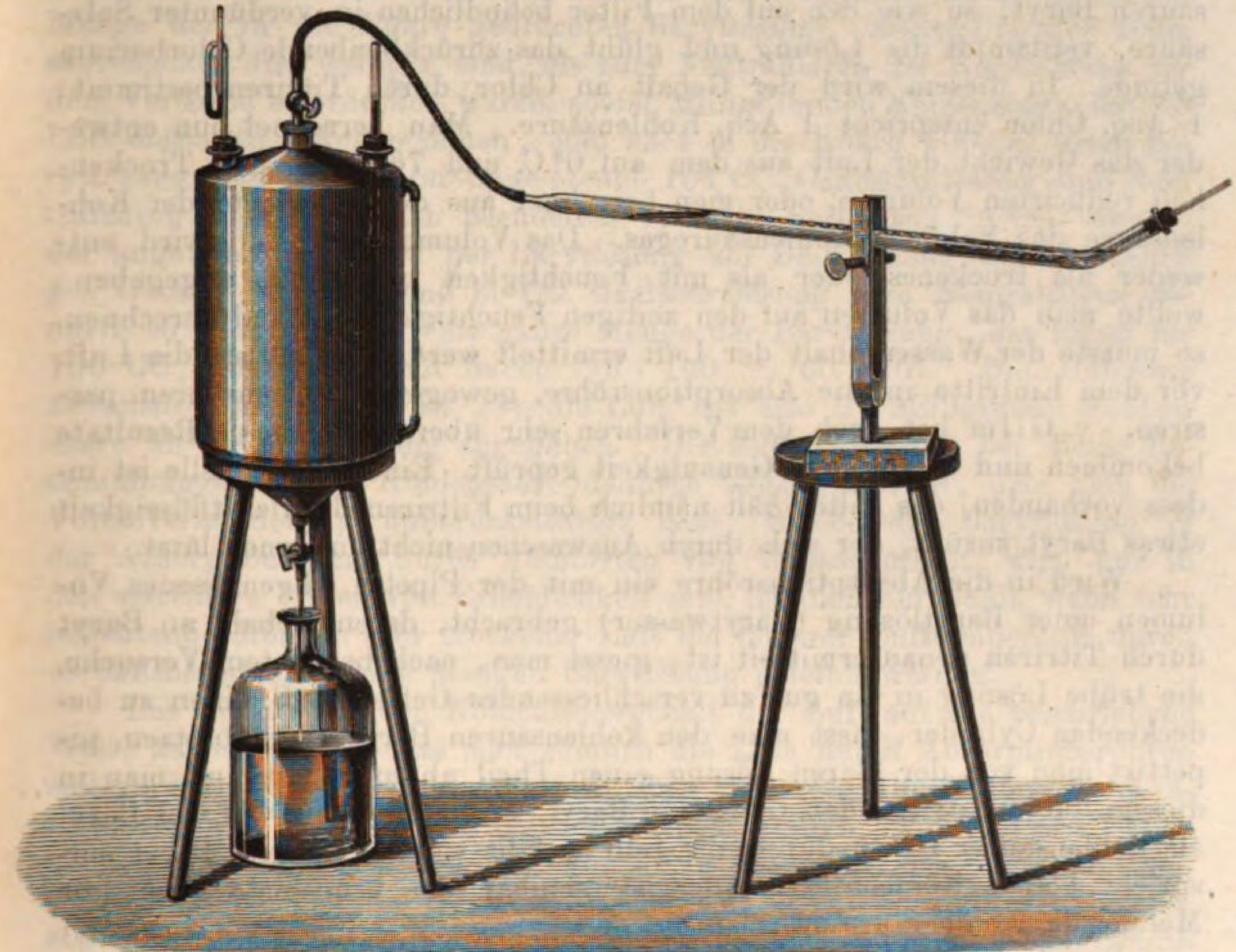
2) Dies Volumen kann begreiflich auch unmittelbar aus dem Volumen der feuchten Luft (des abgeflossenen Wassers) berechnet werden, nach der Formel: $\frac{V \cdot (B - f)}{B}$; es ist demnach: $\frac{25952 \cdot 740}{749} = 25640.$

3) Chem. Centralblatt 1856, Seite 515.

aus diesem seine Menge (Mohr, v. Gilm), oder man nimmt eine titrirte Barytlösung zu dem Versuche und titrirt diese nach beendetem Versuche abermals (Pettenkofer).

Von Gilm [1]) leitet, wie es aus Figur 89 ersichtlich, die Luft, mittelst eines Aspirators, durch eine geneigt liegende, einen Meter lange

Fig. 89.



und etwa 15 Millimeter weite Röhre, die bis über die Hälfte mit groben Glasstücken und klarem Barytwasser gefüllt ist [2]). In diese Röhre gelangt die Luft durch eine enge Röhre, damit sie in kleinen Blasen mit dem Barytwasser in Berührung kommt [3]). Da die Luft nach dem Eintritte in den Aspirator sich nicht unter dem zeitigen Drucke der Atmosphäre befindet, sondern unter einem, der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Absorptionsröhre entsprechenden geringerem Drucke, so ist am Aspirator ein kleines Quecksilber-Manometer vorhanden, dessen Niveaudifferenz von dem Barometerstande abgezogen wird, bei der Berechnung des Volumens der Luft im Aspirator. Sind etwa 60 Liter Luft durch die Absorptionsröhre

[1]) Chem. Centralblatt 1857, Seite 759 und 760.

[2]) Mohr empfiehlt eine Lösung von Barythydrat in Kalilauge und lässt die Glasstücken weg.

[3]) von Gilm bringt zwischen die Absorptionsröhre und den Aspirator noch zwei Absorptionsflaschen mit Barytwasser, um zu erkennen, ob die Kohlensäure in der Röhre zurückgehalten sei; ich habe sie weggelassen, da er sagt, dass bei gehöriger Regulirung des Wasserabflusses nie Kohlensäure in dieselben komme.

langsam hindurchgegangen (10 Liter in der Stunde), so sammelt man den entstandenen kohlensauren Baryt auf einem Filter, bei sorgfältigem Ausschluss der Luft (man bedeckt den Trichter), und wäscht die Röhre und das Filter erst mit destillirtem Wasser aus, das mit kohlensaurem Baryt gesättigt ist, dann mit reinem ausgekochten Wasser. Nach vollständigem Auswaschen löst man den in der Röhre an dem Glase festsitzenden kohlensauren Baryt, so wie den auf dem Filter befindlichen in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung und glüht das zurückbleibende Chlorbarium gelinde. In diesem wird der Gehalt an Chlor durch Titriren bestimmt; 1 Aeq. Chlor entspricht 1 Aeq. Kohlensäure. Man berechnet nun entweder das Gewicht der Luft aus dem auf 0° C. und 760^{mm} B. und Trockenheit reducirten Volumen, oder man berechnet aus dem Gewichte der Kohlensäure das Volumen Kohlensäuregas. Das Volumen der Luft wird entweder als trockenes oder als mit Feuchtigkeit gesättigtes angegeben; wollte man das Volumen auf den zeitigen Feuchtigkeitszustand berechnen, so müsste der Wassergehalt der Luft ermittelt werden, so müsste die Luft, vor dem Eintritte in die Absorptionsröhre, gewogene Trockenröhren passiren. v. Gilm hat nach dem Verfahren sehr übereinstimmende Resultate bekommen und es auf seine Genauigkeit geprüft. Eine Fehlerquelle ist indess vorhanden, das Filter hält nämlich beim Filtriren der Barytflüssigkeit etwas Baryt zurück, der sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt.

Wird in die Absorptionsröhre ein mit der Pipette abgemessenes Volumen einer Barytlösung (Barytwasser) gebracht, deren Gehalt an Baryt durch Titriren genau ermittelt ist, giesst man, nach beendetem Versuche, die trübe Lösung in ein gut zu verschliessendes Gefäss, z. B. einen zu bedeckenden Cylinder, lässt man den kohlensauren Baryt sich absetzen, pipettirt man von der klaren Lösung einen Theil ab und bestimmt man in diesem durch Titriren den Gehalt an Baryt, so erfährt man, wie viel Baryt als kohlensaurer Baryt durch die Luft gefällt wurde. 1 Aeq. Baryt entspricht 1 Aeq. Kohlensäure. Dies ist offenbar der bequemste Weg, die Menge der Kohlensäure zu erfahren.

Die stärkere Barytlösung, zur Absorption grösserer Mengen von Kohlensäure, bereitet man durch Lösen von 21 Grm. krystallisirtem Barythydrat in Wasser zu 1 Liter Lösung, die schwächere, für geringere Mengen Kohlensäure, durch Lösen von 7 Grm. des Hydrats zu 1 Liter Lösung. Von jener Lösung entspricht 1 CC. etwa 3 Milligrm. Kohlensäure (der diese Menge anzeigenden Menge Baryt), von dieser 1 CC. etwa 1 Milligrm. Kohlensäure. Zum Titriren des Barytwassers dient eine Oxalsäure-Lösung, welche im Liter 2,8636 Grm. krystallisirte Oxalsäure enthält; 1 CC. dieser Lösung entspricht 1 Milligrm. Kohlensäure. Man bringt 30 CC. Barytlösung in ein Glaskölbchen und lässt von der Oxalsäure-Lösung, unter bisweiligem Umschütteln der Flüssigkeit, so lange zufliessen, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, bis nämlich ein, auf empfindliches Curcumapapier gebrachter Tropfen, nicht mehr einen braunen Ring bildet. Durch einen zweiten Versuch erreicht man dann die grösste Genauigkeit, das heisst, erfährt man ganz genau, wie viel CC. der Säurelösung für 30 CC. Barytlösung erforderlich sind. Die Barytlösung muss geschützt gegen die Kohlensäure der Luft aufbewahrt werden (siehe bei Kalilauge) und sie muss völlig frei von Alkali sein, oder einen kleinen Zusatz von Chlorbarium erhalten.

Von der titrirten Barytlösung wird nun eine genau gemessene Menge in die Absorptionsröhre gebracht und, wie oft erläutert, die Luft hindurch gesogen. Nach Beendigung des Versuchs giesst man, wie vorhin gesagt, die trübe Flüssigkeit aus der Röhre in ein Gefäss, lässt den kohlensauren Baryt sich absetzen, pipettirt einen Theil der klaren Flüssigkeit ab, titrirt diesen mit der Oxalsäure-Lösung und berechnet das Resultat auf die ganze Menge der in die Röhre gebrachten Barytlösung. Soviel CC. der Oxalsäurelösung dies weniger sind, als zum Neutralisiren der Barytlösung vor dem Versuche erforderlich waren, soviel Milligrammen Kohlensäure hat die Luft enthalten. Angenommen, man habe in die Röhre 100 CC. einer Barytlösung gegeben, die für diese Menge 104 CC. Oxalsäurelösung zum Neutralisiren erforderte, nach beendetem Versuche habe man 75 CC., also $^3/_4$ der angewandten Menge der Barytlösung zur Bestimmung des nunmehrigen Gehalts verwandt und 60 CC. Oxalsäurelösung zum Neutralisiren bedurft, so würde man für die ganze Menge der Barytlösung, das heisst für 100 CC., 80 CC. bedurft haben (75 : 100 = 60 : 80). Die Differenz zwischen 104 und 80 ist 24; die Luft hat also 24 Milligramm Kohlensäure an die Barytlösung abgegeben. Der Fehler, welcher bei dieser Bestimmungsweise der Kohlensäure dadurch begangen wird, dass man die Volumverminderung unberücksichtigt lässt, welche die Barytlösung in der Absorptionsröhre durch Abdunsten von Wasser erhält, wird nur in den seltensten Fällen von Erheblichkeit sein, nämlich nur dann, wenn sehr bedeutende Mengen sehr trockener Luft bei höherer Lufttemperatur durch verhältnissmässig kleine Mengen Barytlösung geleitet werden.

Das Verfahren, den Kohlensäuregehalt der Luft auf die beschriebene Weise zu bestimmen, dass man nämlich die Luft durch Absorptionsröhren zieht, nimmt soviel Zeit in Anspruch, dass sich unter Umständen der Kohlensäuregehalt der Luft während des Versuchs ändern kann, und es ist auch nicht in allen Fällen anwendbar. Für solche Fälle wird das Verfahren abgeändert. Man füllt eine trockene Flasche von genau ermittelter Capacität, etwa 6 Liter fassend, mit nicht zu weiter Mündung und mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel, mittelst eines reinen Blasebalgs mit der zu untersuchenden Luft, indem man an den Blasebalg eine Glasröhre befestigt, die bis auf den Boden der Flasche hinabreicht, und den Blasebalg einige Zeit wirken lässt. Die Glasröhre wird so dick genommen, dass neben ihr, aus dem Halse der Flasche, eben so viel Luft entweichen kann, als eingeblasen wird. Hierauf lässt man 45 CC. der oben erwähnten schwächeren Barytlösung einfliessen, schliesst die Flasche und schwenkt dieselbe, ohne sie heftig zu schütteln, wiederholt so, dass sich die Barytlösung auf der Wand der Flasche verbreitet. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst die Barytlösung in einen Cylinder, lässt sie sich klären, nimmt 30 CC. mit der Pipette heraus, titrirt mit der Oxalsäurelösung, multiplicirt die verbrauchten CC. derselben mit 1,5 (weil man von den in die Flasche gebrachten 45 CC. nur 30 CC. genommen hat) und erfährt so, wie oben gesagt, aus der Differenz die Menge des in kohlensauren Baryt verwandelten Baryts, also die Menge der Kohlensäure. Für sehr kohlensäurereiche Luft wird die concentrirtere Barytlösung genommen oder eine kleinere Flasche benutzt (s. später). Dies Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft ist das modificirte, zuerst von Saussure, dann von Thénard angewandte Verfahren; diese Chemiker brachten nämlich eben-

falls ein beträchtliches Volumen Luft mit Barytlösung zusammen, sammelten aber den entstandenen kohlensauren Baryt und wogen ihn.

Die Kohlensäure ist überall in der Atmosphäre enthalten, dies giebt sich rchon dadurch zu erkennen, dass auf Kalkwasser (Kalklösung), welches der f eien Luft ausgesetzt wird, überall ein Häutchen von kohlensaurem Kalk entsteht. Aber wie der Gehalt der Luft an Wasserdampf zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen verschieden ist, so ist auch der Gehalt an Kohlensäure nicht immer gleich gross. Die von Saussure dem Jüngeren angestellten Untersuchungen der Luft auf den Kohlensäuregehalt ergaben auf 10000 Vol. Luft als Maximum 5,74 Vol. Kohlensäure, als Minimum 3,15 Vol., im Mittel 4,1 Vol. Hiermit fast völlig übereinstimmende Resultate hat Verver [1]) nach dem Brunner'schen Verfahren erhalten; 90 Versuche ergaben als Maximum 5,05, als Minimum 3,57, im Mittel 4,188 Vol. Kohlensäure. Auch Lewy [2]) fand in der normalen Luft in Neu-Granada, als Maximum 5,0, als Minimum 3,6, im Mittel 4,008 Vol., und Gilm, nach dem oben beschriebenen Verfahren in Insbruck 4,58 bis 3,82 Vol. Kohlensäure, im Mittel, wie Saussure, 4,15 Vol. in 10000 Vol. Luft [3]).

Während der Nacht ist an der Oberfläche der Erde der Kohlensäuregehalt etwas grösser als am Tage; auch im Sommer soll er etwas grösser sein als im Winter.

Schon Saussure hatte gefunden, dass in höheren Gegenden, wie auf dem Gipfel hoher Berge, wo keine oder doch nur unbedeutende Vegetation sich zeigt, die Kohlensäure reichlicher vorhanden ist, als über den Ebenen. Saussure's Resultate sind durch die Brüder Schlagintweit und durch Ad. Schlagintweit [4]), auch durch Frankland [5]) bestätigt worden. Während in Berlin der Kohlensäuregehalt in 10000 Vol. Luft 3,9 bis 4,5 Vol. war, fand ihn Ad. Schlagintweit in der Schweiz, in Höhen von 3400 bis über 4000 Meter, bis zu 9 Vol. Früher war er von den Brüdern, in Kärnthen, bis zu 5,8 Vol. gefunden worden, ähnlich wie ihn Saussure fand. Frankland fand am Montblanc, in einer Höhe von 11000 Fuss, sogar 11,1 Volumina. Die Abnahme der Kohlensäure in den unteren Regionen lässt den Einfluss der Vegetation auf die Atmosphäre erkennen, wovon später.

Anhaltender Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft, aus leicht begreiflichem Grunde, nämlich weil der Regen Kohlensäure aus der Luft reichlich aufnimmt. Nach Bunsen [6]) enthält die Luft des Regenwassers 2,26 Vol. Kohlensäure. Lewy fand in Bogota in der Regenzeit in 10000 Vol. Luft im Mittel 3,82 Vol., in der trockenen Jahreszeit 4,57 Vol. Kohlensäure, als Minimum in der Regenzeit 3,61 Vol., als Maximum in der trocknen Jahreszeit 5,04 Vol. Kohlensäure.

1) Berzelius, Jahresbericht XXII, Bd. S. 45.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 227. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 249.

3) Mène's Versuche (Comptes rendus 1851, Bd. 33, S. 522, verdienen wenig Zutrauen, können deshalb unbeachtet bleiben.

4) Chem. Centralblatt 1853, S. 4; Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 442, enthält sehr vollständige Literatur über den Kohlensäuregehalt der Luft.

5) Chem. Centralblatt 1861. S. 392.

6) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 47.

Die Luft über dem Meere ist am Tage etwas reicher an Kohlensäure, als während der Nacht, wahrscheinlich in Folge des wärmenden Einflusses der Sonne auf das Meer, welcher die Entwicklung der an Kohlensäure reichen Luft des Meerwassers veranlasst. Lewy [1]) fand auf dem Atlantischen Oceane um 3 Uhr Morgens 3,346 Vol., um 3 Uhr Nachmittags 5,42 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft.

Wo bedeutende Mengen von Kohlensäuregas der Erde entströmen, wie aus den Vulcanen Amerikas, oder mit kohlensäurereichen Wässern, oder wo sonst Kohlensäuregas in bedeutender Menge auftritt, kann selbst im Freien der Kohlensäuregehalt der Luft örtlich und vorübergehend erheblich gesteigert werden. Lewy fand z. B. bei Steppenbränden und Bränden zur Urbarmachung des Bodens in Neu-Granada bis zu 49 Vol. Kohlensäuregas in 10000 Vol. Luft. Eben so ist in Nord-Deutschland, bei dem Moorbrennen, die Luft reich an Kohlensäure.

Nachdem man erkannt hatte, dass bei dem Athmungsprocesse Sauerstoffgas aus der Luft absorbirt wird, und dass das Sauerstoffgas der Luft eine Bedingung des Lebens der Menschen und Thiere sei, lag es sehr nahe, die Güte der Luft nach der Grösse ihres Sauerstoffgehalts zu beurtheilen. Man hielt nämlich den Sauerstoffgehalt der Luft an verschiedenen Orten für sehr verschieden, rieth deshalb an, die Luft eines Ortes auf den Betrag ihres Sauerstoffgehalts zu untersuchen, ehe man sich an dem Orte niederlasse. Ein besonderer Zweig der analytischen Chemie, die Eudiometrie (Luftgütemesskunst) hatte sich mit dieser Untersuchung zu befassen; die dabei benutzten Apparate wurden Eudiometer genannt. Wir wissen jetzt, dass die früher beobachteten Schwankungen des Sauerstoffgehalts der Luft, in den früheren, unzuverlässigen Methoden der Bestimmung desselben begründet sind, wir werden unten sehen, dass der Sauerstoffgehalt der Luft im Freien überall nahezu gleich gross ist.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft zerfallen in drei Classen:

1. Es wird einem gemessenen Volumen Luft der Sauerstoff durch leicht oxydirbare Körper entzogen, wo dann die Volumenverminderung dem Gehalte an Sauerstoff im Volumen der Luft entspricht (Methoden von Berthollet, Volta, Liebig und Anderen).

2. Es wird der Luft der Sauerstoff durch eine gewogene Menge eines oxydirbaren Körpers entzogen und das Volumen des zurückbleibenden Stickstoffgases bestimmt. Aus dem Gewichte des Sauerstoffs, der Gewichtszunahme des oxydirbaren Körpers, wird dann entweder das Volumen Sauerstoffgas berechnet, oder aus dem Volumen des Stickstoffgases das Gewicht des Stickstoffs (Methode von Brunner).

3. Es wird, wie in 2., der Sauerstoff, durch die Gewichtszunahme eines oxydirbaren Körpers bestimmt und das zurückbleibende Stickstoffgas gewogen (Methode von Dumas und Boussingault).

Man erkennt, dass mit der Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft zugleich die Bestimmung des Stickstoffgehalts verbunden ist. Von selbst versteht es sich, dass bei allen Methoden der Wassergehalt und Kohlensäuregehalt der Luft berücksichtigt, resp. die Feuchtigkeit und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 123.

Kohlensäure entfernt werden müssen und dass die bekannten Correctionen wegen Druck und Temperatur auszuführen sind.

Zur Hinwegnahme des Sauerstoffs aus einem eingeschlossenen, gemessenen Volumen Luft sind im Laufe der Zeit ungemein viele Substanzen in Vorschlag gebracht worden, namentlich auch alle die leicht oxydirbaren Körper, welche zur Gewinnung von Stickstoffgas aus der Luft dienen können. — Priestley benutzte das Stickstoffoxydgas, ein Gas, welches mit dem Sauerstoffgase der Luft rothe salpetrige Dämpfe bildet, die vom Wasser absorbirt werden. Es hat sich später als ganz ungeeignet erwiesen. — Scheele gebrauchte, mit besserem Erfolge, eine Lösung von Schwefelleber (Schwefelkalium). — Berthollet wandte Phosphor an. — Gay-Lussac empfahl, dünne Streifen von Kupfer, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure benetzt, in die Luft zu bringen. — Lassaigne nahm Kupferdrehspähne und Ammoniakflüssigkeit. — Saussure schüttelte die Luft mit metallischem Blei, in Gestalt von feinem Bleischrot oder dünner Drehspähne, und ein wenig Wasser. — Dupasquier benutzte Eisenoxydulhydrat, das er durch Zusammenbringen von Eisenvitriol und Kalilauge in der graduirten Röhre bildet, worin sich die Luft befindet. — Liebig hat eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, richtiger also von pyrogallussaurem Alkali, als den Sauerstoff absorbirendes Mittel vorgeschlagen. — Wasserstoffgas wurde zuerst von Volta in Anwendung gezogen.

Von den aufgeführten Substanzen verdienen nur Phosphor, Pyrogallussäure und Wasserstoffgas Beachtung, weil man bei deren Benutzung über Quecksilber operiren kann, wodurch derjenige Grad von Genauigkeit zu erreichen ist, den man jetzt mit Recht beanspruchen darf.

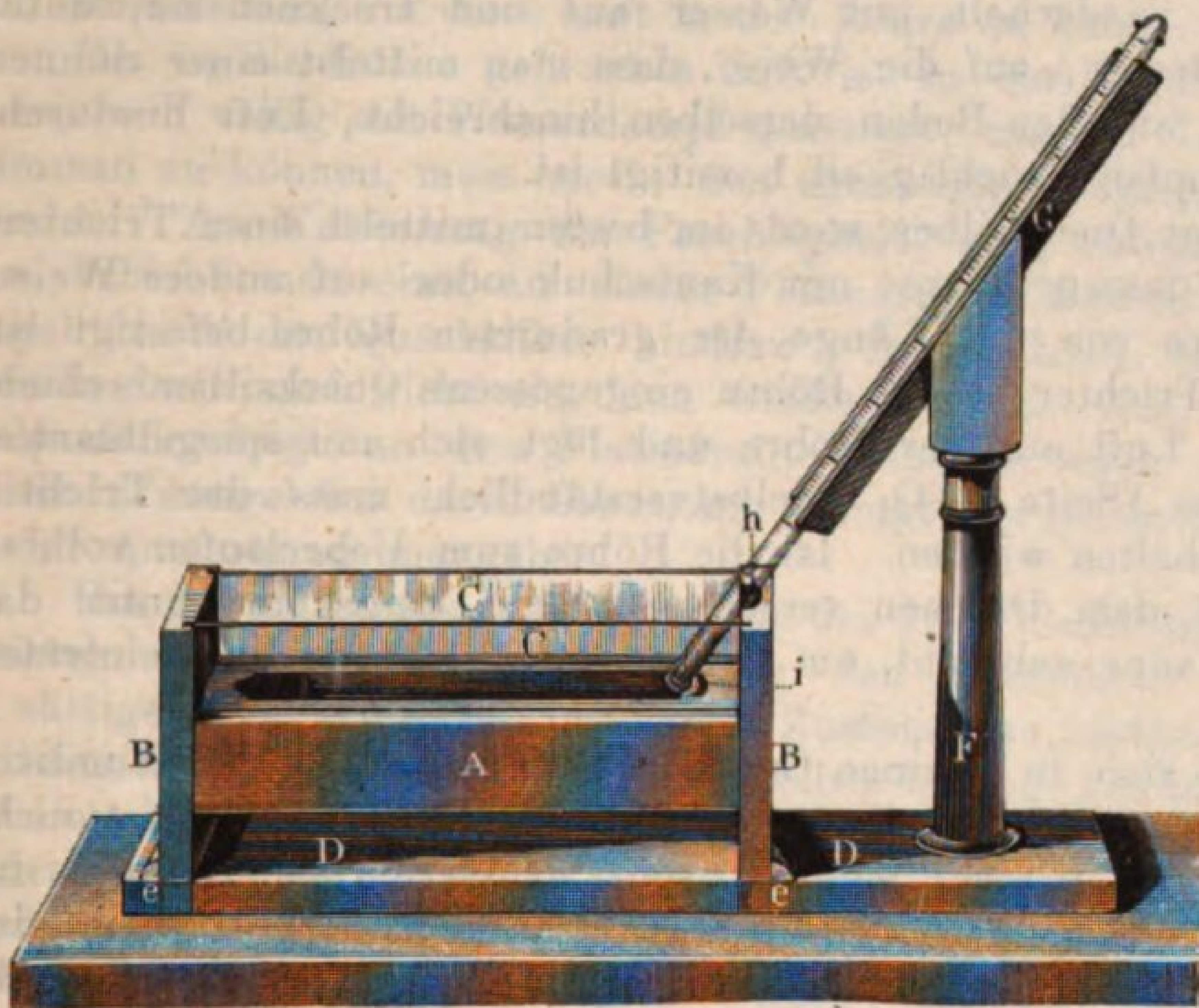
Von der Verwendung des Phosphors als eudiometrische Substanz mag zuerst geredet werden. Man bringt in die zu untersuchende, über Quecksilber in einer graduirten Röhre befindliche Luft, deren Volumen genau abgelesen ist, Phosphor, lässt denselben so lange in der Röhre, bis er den Sauerstoff vollständig weggenommen hat, entfernt ihn dann und liest das Volumen des zurückgebliebenen Stickstoffgases ab. Die Differenz zwischen dem Volumen des Stickstoffgases und dem Volumen der Luft ist das Volumen des Sauerstoffgases der Luft.

Es wird zweckmässig sein, vor der speciellen Betrachtung dieser eudiometrischen Methode, das weiter auszuführen, was schon Seite 224 über das Operiren mit Gasen über Quecksilber angedeutet wurde, da dies bei den anderen eudiometrischen Methoden ebenfalls in Betracht kommt. Der Fig. 61 abgebildete, oben erweiterte Glascylinder kann auch in unserem Falle als pneumatische Wanne dienen; sehr geeignet ist aber nicht minder die von Bunsen empfohlene Quecksilberwanne, welche Fig. 90 zeigt.

A ist ein Stück Birnbaumholz, 310 bis 350^{mm} lang, 80 bis 86^{mm} breit. Die in dasselbe eingestemmte Höhlung ist 240 bis 250^{mm} lang, 50^{mm} breit und eben so tief. Die Bodenfläche des ausgehöhlten Raumes ist abgerundet (muldenförmig) bis auf ein Stück an dem einen Ende, wo eine 32^{mm} breite und 50^{mm} lange ebene Fläche sich befindet. Auf diese ist eine 3^{mm} dicke Platte aus vulkanisirtem Kautschuk fest aufgekittet. An *A* sind zwei Seitenstücke *BB*, 19^{mm} dick, 100 bis 110^{mm} breit und 150 bis 155^{mm} hoch, dicht befestigt, welche unten die Stützen für *A* und oben die Querseitenwände des weiteren Theils der Wanne bilden, dessen Längsseitenwände aus starken in *A* und *B B* fest eingekitteten Glasplatten *C C* be-

stehen. Die Glasplatten sind 310 bis 320mm lang, 55mm hoch, stehen schwach geneigt, oben 85mm, unten 67 bis 76mm auseinander. Die Wanne

Fig. 90.



erhält ihren Platz auf dem hölzernen Gestelle *DD* und ist darauf durch Holzstreifen *ee* befestigt. Eine vertikale Säule *F*, auf *D* geschraubt, trägt die geneigte, mit Filz ausgekleidete Rinne *G*, welche zur Unterstützung der Messröhre während des Einleitens von Gas u. s. w. dient; *h* ist ein runder, geneigter Ausschnitt in *B*, zum bequemen Anlegen der Röhre; *i* ein Einschnitt, in welchem das untere Ende der Messröhre so aufliegt, dass es nicht in den tieferen Theil der Wanne fallen kann. Die Wanne fasst, bis auf einen Zoll gefüllt, etwa 30 bis 35 Pfund Quecksilber, das sehr rein, frei von anderen Metallen sein muss. Damit das Quecksilber an den Wänden der Wanne adhärire, reibt man diese erst feucht mit Quecksilber und Sublimatlösung (Lösung von Quecksilberchlorid), dann trocken aus [1]).

[1]) Für den Zweck, mit möglichst wenig Quecksilber für alle Fälle des Gebrauchs auszureichen, sind der Quecksilberwanne recht verschiedene Formen gegeben worden. Fig. 91 und Fig. 92 zeigt eine der obigen ähnliche Wanne im Län-

Fig. 91.

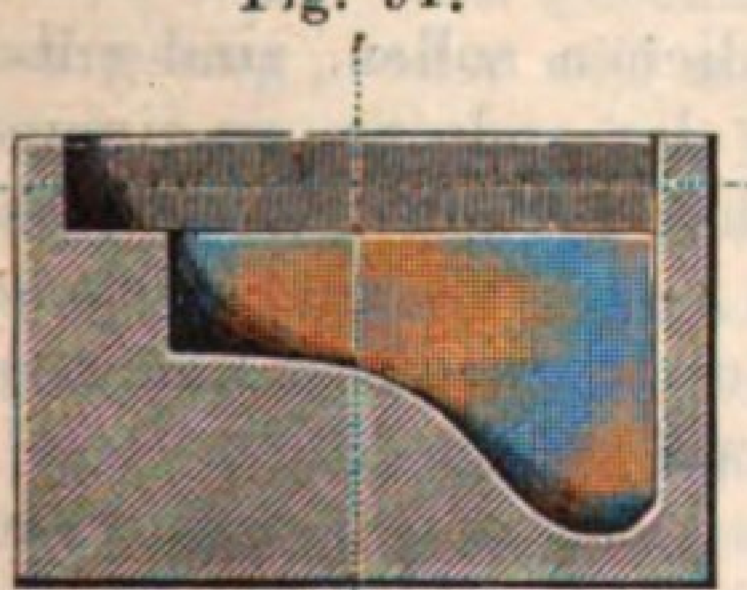


Fig. 92.

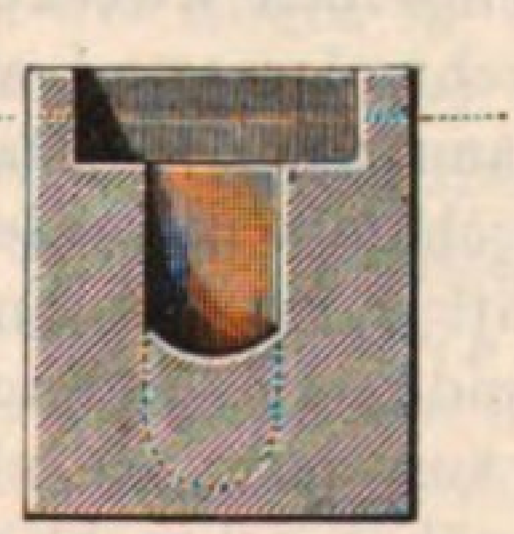


Fig. 93.

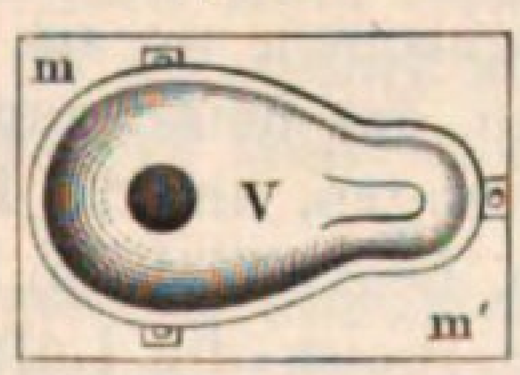
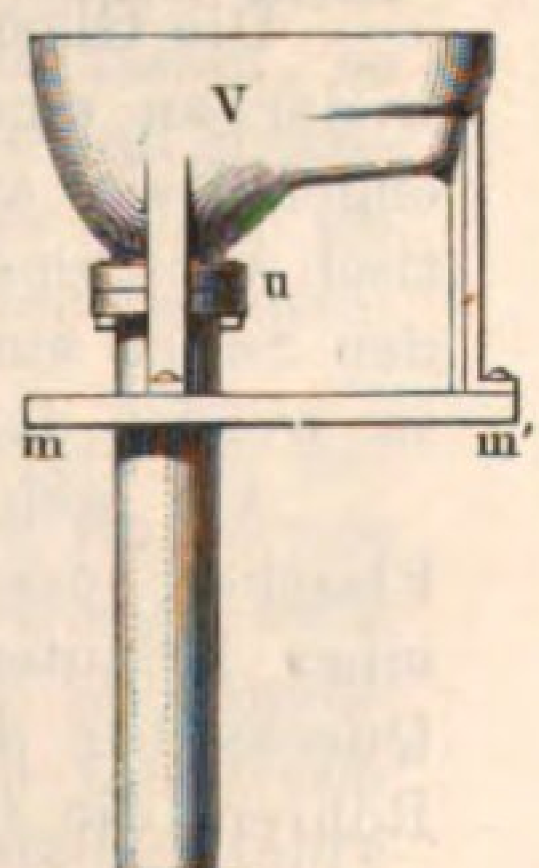


Fig. 94.



gen- und Quer-Durchschnitte. Die theilweise bedeutende Vertiefung macht es möglich, ein Gas aus kleinen Cylindern, aus Röhren oder Flaschen in die Messröhren zu bringen. Die Wanne ist entweder von Holz und gefirnisst, oder von Marmor, auch wohl von Gusseisen. Eine andere Wanne, von Gusseisen, zeigen Fig. 93 und Fig. 94. Sie gestattet die Messröhre tief in das Quecksilber zu drücken, gleicht

Die graduirten Röhren, Messröhren, in denen man der Luft den Sauerstoff entzieht, müssen höchst rein und trocken sein, damit sich das Quecksilber dicht an das Glas anlegen kann. Man spühlt sie erst mit etwas Natronlauge, dann wiederholt mit Wasser aus und trocknet sie, unter wiederholtem Erwärmen, auf die Weise, dass man mittelst einer dünnen Glasröhre, die bis auf den Boden derselben hinabreicht, Luft hindurchsaugt, bis jeder Tropfen Feuchtigkeit beseitigt ist.

Das Füllen mit Quecksilber wird am besten mittelst eines Trichters bewerkstelligt, an dessen Spitze, mit Kautschuk oder auf andere Weise, eine enge Glasröhre von der Länge der graduirten Röhre befestigt ist. Das durch diesen Trichter in die Röhre eingegossene Quecksilber schiebt ganz allmälig die Luft aus der Röhre und legt sich mit spiegelblanker Fläche an das Glas (Seite 224). Selbstverständlich muss der Trichter voll Quecksilber erhalten werden. Ist die Röhre zum Ueberlaufen voll, so wird sie oben mit dem Daumen verschlossen und umgekehrt unter das Quecksilber der Wanne gebracht, um die zu untersuchende Luft eintreten zu lassen.

Die Luft muss sich in kleinen Gefässen befinden, weil die Räumlichkeit der Quecksilberwanne die Anwendung grösserer Gefässe meist nicht gestattet; auch würde es nicht möglich sein, grössere Gefässe unter das Quecksilber zu drücken. Man benutzt dazu kleine Medicinflaschen oder kurze und weite Glasröhren. Um die Luft einer Localität in diese Fläschchen oder Röhren zu bringen und unverändert darin aufbewahren zu können, verfährt man auf folgende Weise: man zieht den Hals der Flasche vor der Glasbläserlampe ein wenig aus, so dass er an dieser Stelle leicht mittelst des Löthrohrs zugeschmolzen werden kann, aber doch noch weit genug bleibt, um eine feine Glasröhre hindurchzustecken. Nachdem man hierauf durch eine solche, bis auf den Boden der Flasche hinabreichende Röhre die Luft lange genug eingesogen oder mit einem Blasebalge eingeblasen hat, wird der Hals zugeschmolzen. Für viele Fälle reicht auch ein Verschluss der Flaschen mit guten, vorher aufgepassten Körken aus, die man noch mit geschmolzenem Siegellack überziehen kann, und bisweilen lässt sich die Luft bequem auf die Weise in die Flaschen bringen, dass man diese, nachdem sie mit Quecksilber oder mit Wasser gefüllt sind, in der betreffenden Localität entleert.

Die Glasröhren, welche zu demselben Zwecke dienen sollen, sind entweder an einer Seite rund zugeschmolzen und an der anderen zu einem engen Halse ausgezogen, wo sie dann wie die Flaschen gefüllt und hermetisch verschlossen, das heisst zugeschmolzen werden, oder sie sind an beiden Seiten ausgezogen, um die Luft durch sie hindurch ziehen zu können; sie werden dann, begreiflich, an beiden Enden zugeschmolzen.

Auf welche Weise die Luft aus den, wie eben angegeben, gefüllten Flaschen oder Röhren in die Messröhre gebracht wird, bedarf wohl kaum einer Erläuterung. Man bricht die zugeschmolzene Spitze unter dem Quecksilber der pneumatischen Wanne ab und neigt die Flaschen oder Röhren, die Oeffnung unter die mit Quecksilber gefüllte Röhre haltend, mehr und mehr, wo dann die Luft in Blasen in dieser in die Höhe

also dem Fig. 61 abgebildeten Cylinder. In manchen Fällen kann eine starke Porzellan-Reibschale als Wanne dienen.

steigt. Auch ist es wohl überflüssig, zu bemerken, dass, wenn die Luft des Locales untersucht werden soll, in welchem die Quecksilberwanne steht, man nur nöthig hat, die Messröhre zum Theil mit Quecksilber zu füllen und umzukehren, um diese Luft in der Röhre zu haben.

Die in die Röhre gebrachte Luft ist in der Regel weder völlig trocken, noch völlig mit Wasserdampf gesättigt; um ihr Volumen genau bestimmen zu können, muss sie in den einen oder anderen Zustand versetzt werden. Zur Entfernung der Feuchtigkeit, zum vollständigen Austrocknen, schiebt man eine, an einem Platindrahte befindliche Chlorcalciumkugel durch das Quecksilber hindurch, in die Luft, lässt sie etwa eine Stunde darin und zieht sie dann wieder heraus. Auf welche Weise die Chlorcalciumkugel an dem Platindrahte gebildet wird, und welche Vorsichtsmaassregel bei deren Benutzung befolgt werden müssen, ist Seite 239 in der Anmerkung angegeben.

Um des zeitraubenden Trocknens der Luft überhoben zu sein, ist es meistens zweckmässiger, die Luft in den Messröhren mit Feuchtigkeit zu sättigen, ihr Volumen in diesem Zustande zu bestimmen und bei der Reduction des Volumens auf Normaldruck und Normaltemperatur, die Tension des Wasserdampfs bei der betreffenden Temperatur zu berücksichtigen. Bringt man, nach Bunsen, in die Wölbung der Messröhre, bevor die Röhre mit Quecksilber gefüllt wird, mittelst eines Drahtes oder Glasstabes einen kleinen Tropfen Wasser, so reicht dieser aus, die in die Röhre kommende Luft sehr bald aufs Maximum der Feuchtigkeit zu erheben, wonach dieselbe gemessen wird.

Bei dem Messen drückt man die Messröhre, wenn es angeht, so tief in das Quecksilber hinab, dass das Quecksilber innerhalb der Röhre und ausserhalb derselben gleich hoch steht; die eingeschlossene Luft befindet sich dann unter dem Drucke der Atmosphäre, welchen das Barometer anzeigt. Ist dies Hinabdrücken, wegen der geringen Tiefe der Wanne, nicht zu bewerkstelligen, so kann man die Röhre, nachdem man in dieselbe, in der Wanne, die Luft eingebracht hat, in den mehrmals erwähnten, mit Quecksilber gefüllten Cylinder transportiren, indem man sie, die Oeffnung mit dem Daumen verschlossen, aus jener heraushebt und in diesen einsetzt. Man muss aber Sorge tragen, die dem Daumen adhärirende Luft, durch Abreiben desselben unter dem Quecksilber, zu entfernen. Ist auch dieser Cylinder nicht tief genug, oder will man die Röhre in der Quecksilberwanne lassen, so muss man mittelst eines Maassstabes, oder mittelst eines Cirkels und Maassstabes, messen, um wie viel das Quecksilber in der Röhre höher steht, als ausserhalb derselben und dann den Betrag dieser Höhe von dem Barometerstande abziehen (Einleitung Seite 103).

Die Genauigkeit des Ablesens der Grade an der Messröhre ist dadurch bedingt, dass sich das Auge in vollkommen horizontaler Ebene mit der Oberfläche der Quecksilbersäule befindet. Die geringste Hebung oder Senkung des Auges zieht eine grosse scheinbare Veränderung im Stande der Quecksilbersäule nach sich. Dieser Fehler kann dadurch vermieden werden, dass man einen Spiegelstreifen fest an die vertical gestellte Röhre anlegt und genau über die beiden Quecksilberkuppen hin den Mittelpunkt des Auges fixirt. Wenn so das Auge eine feste Stellung erhalten hat, wird der Spiegel entfernt und alsdann die Höhe der Quecksilbersäule an der Scala abgelesen. Bei einiger Uebung lassen sich noch $^1/_{10}$ Millimeter

mit grosser Schärfe bestimmen. Durch Anwendung eines Fernrohrs beim Ablesen ist die grösste Genauigkeit zu erreichen.

Da das Quecksilber in der Röhre nicht mit ebener Fläche steht, sondern eine Kuppe, einen Meniscus hat, an dessen Spitze abgelesen wird, so ist das abgelesene Volumen der Luft nicht das wirkliche, sondern es ist zu klein um den Fehler, der durch den Meniscus entsteht. Berücksichtigt man, dass die Messröhren in umgekehrter Stellung, nämlich mit dem geschlossenen Ende nach unten, graduirt, das ist mit Quecksilber ausgemessen werden, so leuchtet ein, dass sich bei dem Messen der Luft (der Gase überhaupt) in der Röhre, der Fehler des Meniscus wiederholt. Man muss also dem abgelesenen Volumen Luft den doppelten Betrag des Fehlers des Meniscus zurechnen. Die Grösse des Fehlers ist nach der Weite der Röhre verschieden und wird für die Röhren ein für allemal ermittelt [1]).

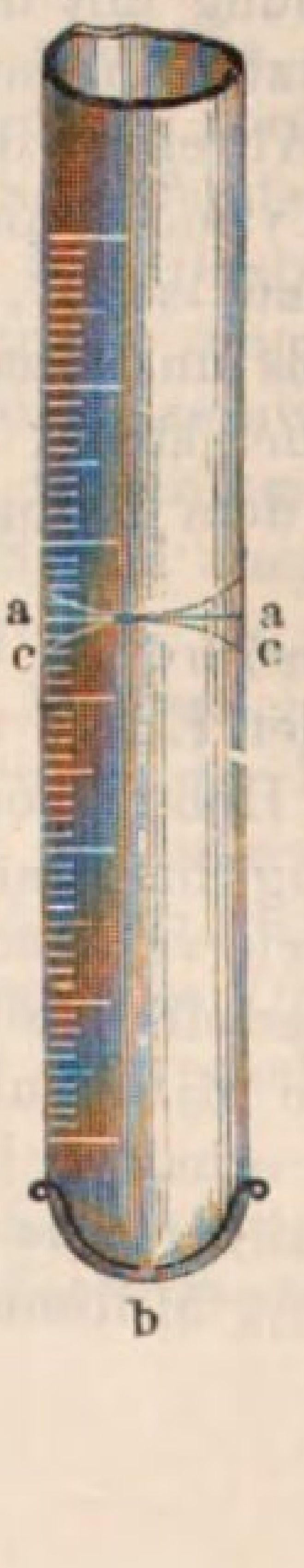
Um die Temperatur der Luft in der Messröhre genau angeben zu können, ist es unerlässlich, dass das Quecksilber, über welchem man operirt, und die Luft in der Röhre, bei dem Messen genau die Temperatur der Luft des Arbeitslocales haben. Man vermeide daher, das Quecksilber durch die Hände zu erwärmen und hüte sich ebenso, die Luft in der Röhre durch unzweckmässige Annäherung der Hände über die Temperatur des Arbeitszimmers zu erhöhen.

Die Reduction des gemessenen, wegen des Meniscusfehlers corrigirten Volumens der Luft auf den Normaldruck und die Normaltemperatur, eventuell auf Trockenheit, geschieht nun nach den bekannten, Seite 104 angeführten Formeln:

$$V_0 = \frac{V.273.(B-d-f)}{(273+t).760} \text{ oder } V_0 = \frac{(V.B-d-f)}{(1+0{,}003665.t).760}$$

in denen V das gemessene Volumen, B der zeitige Barometerstand, d die Niveaudifferenz des Quecksilbers in der Messröhre und der Wanne, f die Tension des Wasserdampfs bei der zeitigen Temperatur t ist. Es versteht sich von selbst, dass d wegfällt, wenn bei dem Messen der Luft keine Differenz im Niveau des Quecksilbers stattfand, und dass auch f wegfällt, wenn die Luft in der Röhre durch die Chlorcalciumkugel ausgetrocknet wurde.

Fig. 95.



[1]) Reicht in einer graduirten Röhre Fig. 95 der Meniscus des Quecksilbers bis *a a*, so ist der dem Theilstriche *a* entsprechende Hohlraum der Röhre nicht gleich dem Volumen des Quecksilbers. Jener ist nämlich *b a a*, dieser ist *b c c* (die Kuppe mitgerechnet), jener ist also um den Betrag *a a c c* grösser. Wird nun die Röhre umgekehrt, so entspricht ein bei *a* abgelesenes Gasvolumen noch weniger dem Quecksilbervolumen *b c c*, es nimmt jetzt einen um zweimal *a a c c* grösseren Raum ein. Um den Betrag des Fehlers zu ermitteln, füllt man in die graduirte Röhre, das verschlossene Ende nach unten gekehrt, etwas Quecksilber und liest den Stand genau an dem Meniscus ab. Dann bringt man einige Tropfen Quecksilbersublimat-Lösung auf das Quecksilber, wodurch dies eine völlig ebene Fläche erhält, der Meniscus verschwindet, und liest nun wieder ab. Die Differenz zwischen beiden Ablesungen doppelt genommen, ist der dem gemessenen Volumen eines Gases zu addirende Betrag. Angenommen, die Differenz sei 0,2mm, so sind stets 0,4mm zu addiren.

Unter gewöhnlichen Umständen ist der Kohlensäuregehalt der Luft im Freien relativ so gering, dass er bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft unberücksichtigt bleiben kann. Ein grösserer Gehalt an Kohlensäure muss aber entfernt werden, und dies ist sehr leicht zu bewerkstelligen. Man bringt eine etwas befeuchtete Kugel von Kalihydrat auf dieselbe Weise in die Luft, wie es für die Chlorcalciumkugel angegeben ist; sie absorbirt die Kohlensäure und zugleich auch, mehr oder weniger vollständig, den Wasserdampf. Soll, nach Entfernung der Kohlensäure, die Luft wieder mit Feuchtigkeit gesättigt werden, so lässt man mittelst einer unten umgebogenen Pipette (Fig. 96) einen Tropfen Wasser durch das Quecksilber hindurch zu der Luft treten. Zweckmässiger ist es, die Absorption der Kohlensäure in besonderen, kleineren Röhren auszuführen und die Luft aus diesen dann in die eventuell mit einem Tropfen Wasser befeuchtete Messröhre zu transportiren.

Fig. 96.



Die Anwendung des Phosphors, als Mittel zur Entziehung des Sauerstoffs findet nun auf folgende Weise Statt. Hat man die zu untersuchende Luft, wie es beschrieben worden, in die befeuchtete Messröhre gebracht, ihr Volumen gemessen, die Temperatur, den Barometerstand, eventuell den Stand des Quecksilbers in der Röhre über dem Quecksilber ausserhalb derselben notirt, so schiebt man eine an einem Platindrahte befindliche, befeuchtete Phosphorkugel [1]) in die Röhre, und zwar bis oben hin, fast in die Wölbung derselben, und taucht dann den ausserhalb der Röhre befindlichen Theil des Drahts unter das Quecksilber (Seite 239). Die Oxydation des Phosphors beginnt sogleich, sie giebt sich kund durch die Bildung schwerer weisser Nebel, welche von demselben herabfallen, und sie ist beendet, sobald diese aufhört, was nach vierundzwanzig Stunden sicher der Fall, wenn die Temperatur des Locals, worin der Versuch ausgeführt wird, nicht unter 15° C. ist und wenn sich Feuchtigkeit in genügender Menge in der Luft befindet. Man zieht dann die Kugel aus der Röhre, worin sich nunmehr Stickstoffgas allein befindet, misst das Volumen dieses Gases und notirt Temperatur und Barometerstand. Vor dem Messen wird ein Tropfen oder werden ein paar Tropfen Wasser in die Röhre gebracht, wenn die durch Oxydation des Phosphors entstandene Lösung von phosphoriger Säure sehr concentrirt sein sollte, um die Tension des Dampfes dieser Lösung der Tension des Wasserdampfs möglichst nahe zu bringen. Zweckmässiger ge-

[1]) Die Phosphorkugel wird auf ähnliche Weise wie die Chlorcalciumkugel und die Kalikugel dargestellt; nämlich durch Eingiessen von geschmolzenem Phosphor in eine Kugelform, in deren Einguss ein, unten hakenförmig gebogener Platindraht gesteckt ist. Die ganze Operation muss aber unter Wasser von etwas mehr als 40° Wärme ausgeführt werden. Man schmilzt den Phosphor in einem Schälchen unter dem Wasser und giesst ihn, unter dem Wasser, in die in dem Wasser befindliche Form. Durch Zugiessen von kaltem Wasser oder durch Einhalten der Form in kaltes Wasser bringt man dann die Phosphorkugel zum Erstarren. Hat man keine Kugelform zur Hand, so kann man auch den Phosphor in einem Glasröhrchen (Probirröhrchen) unter Wasser zum Schmelzen erhitzen, und ihn, nachdem der Draht hineingesteckt, durch Eintauchen der Röhre in kaltes Wasser erstarren machen. Man erhält so einen an dem Drahte befestigten kurzen Cylinder von Phosphor, der wie die Kugel zu gebrauchen ist. Meistens muss aber die Glasröhre zerschlagen werden, um den Cylinder aus derselben heraus zu bekommen. Eisendraht darf nicht genommen werden, er veranlasst die Entwicklung von Wasserstoffgas.

schieht aber dies Einbringen von Wasser schon vor dem Einbringen der Phosphorkugel. Sowohl bei dem Einbringen der letzteren, als auch bei dem Herausziehen ist die adhärirende Luft möglichst zu entfernen (S. 239).

Wie man nun die Menge des Sauerstoffs in der untersuchten Luft erfährt, leuchtet ein. Man zieht von dem Volumen der untersuchten Luft das Volumen des Stickstoffgases ab, beide reducirt auf den trockenen Zustand, auf die Normaltemperatur und den Normaldruck. Der procentische Sauerstoffgehalt ergiebt sich durch eine Proportion. Z. B.:

Volumen der zu untersuchenden kohlensäurefreien Luft, gemessen im feuchten Zustande bei 15° C. und 755^{mm} B.: 75,5 CC. = 69,9 CC. trocken bei 0° C. und 760^{mm}.

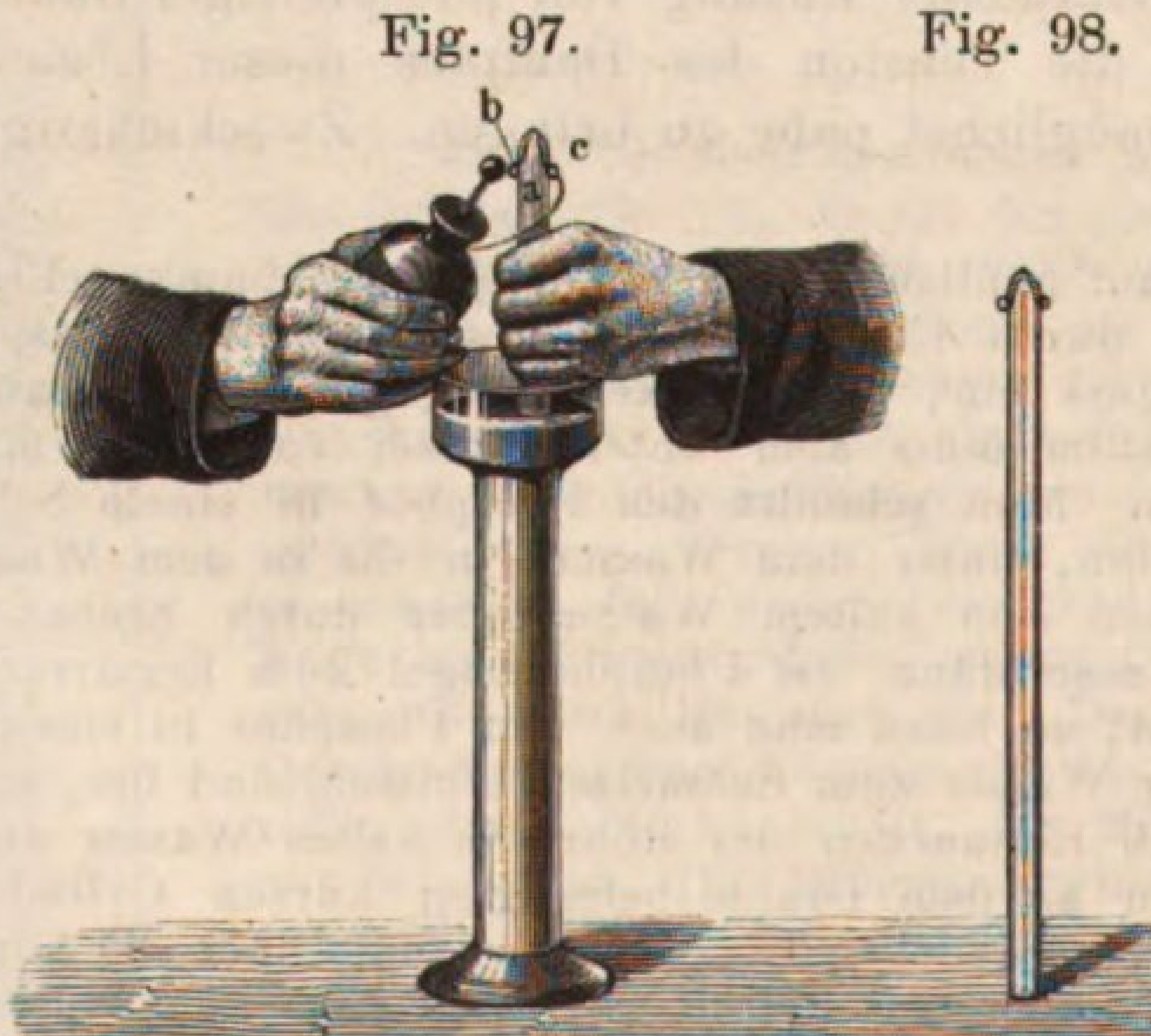
Volumen des Stickstoffgases, feucht bei 16° C. und 758^{mm} B. gemessen: 59,6 CC. = 55,2 CC. trocken bei 0° C. und 760^{mm} B.

69,9 CC. der Luft enthalten also 14,7 CC. (69,9 — 55,2) Sauerstoffgas, was 21,03 Procent beträgt.

Die Anwendbarkeit des **Wasserstoffgases** zur Bestimmung des Gehalts der Luft an Sauerstoffgas gründet sich darauf, dass ein Gemisch von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft durch den elektrischen Funken zum Verpuffen (Explodiren) gebracht wird und dass sich dabei genau 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen (S. 306 u. 225). Lässt man daher zu einem gemessenen Volumen Luft etwas mehr Wasserstoffgas treten, als von diesem erforderlich ist, um mit dem Sauerstoffgase der Luft Wasser zu bilden — auf 1 Vol. Luft etwa $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas — bewirkt man, nachdem das Volumen des Gemisches abgelesen ist, die Verpuffung durch den elektrischen Funken, und liest man nach der Verpuffung wieder ab, so erfährt man die Volumenverminderung des Gemisches, welche durch die Verpuffung entstanden ist. Ein Drittheil dieser Volumenverminderung ist das Volumen Sauerstoff in dem angewandten Volumen Luft.

Es war Volta, welcher zuerst das Wasserstoffgas in dieser Weise als eudiometrisches Mittel anwandte. Er benutzte als Verpuffungsröhre für den Versuch, eine Röhre aus dickem Glase, in welcher Drähte so eingekittet waren, dass ein elektrischer Funken zwischen denselben überspringen konnte. Das Messen wurde in einer besonderen graduirten Röhre vorgenommen. Jetzt gebraucht man die schon S. 223 u. f. beschriebene und Fig. 60, Seite 224 abgebildete graduirte Verpuffungsröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten (Eudiometerröhre, auch wohl noch jetzt Volta's Eudiometer genannt). Sie mag, sowie die Art

Fig. 97. Fig. 98.



und Weise wie man die Verpuffung bewerkstelligt, hier nochmals veranschaulicht werden (Fig. 97 u. Fig. 98). Nachdem in die sorgfältig gereinigte Röhre, wie oben S. 345 gelehrt, ein Tropfen Wasser gegeben, die Röhre mit Quecksilber gefüllt und in den Cylinder oder in die Quecksilberwanne gebracht ist, lässt man von der zu untersuchenden Luft 10 bis 15 CC. eintreten und liest das Volumen ab. Dann lässt man etwa die Hälfte des Volumens der Luft reines Wasserstoffgas zutreten, misst das Volumen wiederum und veranlasst die Verpuffung durch den elektrischen Funken, mittelst einer kleinen Leydener Flasche. Nachdem sich die Verpuffungsröhre abgekühlt hat, bestimmt man das Volumen des zurückgebliebenen Gases. Der Versuch ist in einigen Minuten beendet, der Barometerstand bleibt daher während desselben unverändert; sorgt man dafür, dass auch die Temperatur keine Veränderung erleidet, so fallen alle Correctionen weg, wenn man bei dem Ablesen der Volumina die Röhre tief genug in den Cylinder oder die Wanne hinabdrücken konnte und wenn man, wie angegeben, das Volumen der Luft in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande gemessen hat. Z. B.

Luft in der Verpuffungsröhre	15 CC.
Volumen, nachdem Wasserstoffgas zugegeben .	23,2 CC.
Volumen nach der Verpuffung	13,8 CC.
Volumenverminderung	9,4 CC.

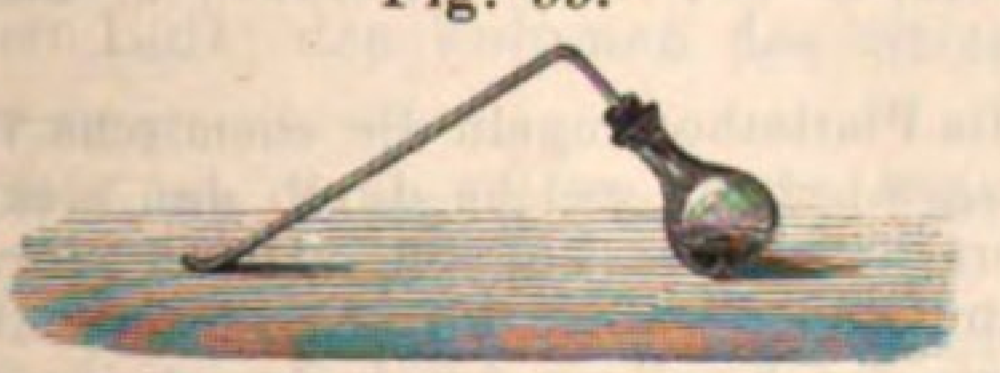
Die 15 CC. Luft enthielten also $\frac{9,4}{3} = 3,13$ CC. Sauerstoffgas, dies ist 20,9 Procent ($15 : 3,13 = 100 : x$).

Es versteht sich von selbst, dass die Volumenbestimmungen mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden müssen; man sehe genau zu; ob nicht Gasbläschen an der Wand der Röhre unter dem Quecksilber adhäriren, man vermeide Temperaturerhöhung durch die Hände u. s. w.

In Betreff der Entfernung der Kohlensäure aus der Luft, vor dem eudiometrischen Versuche, gilt im Allgemeinen das, was S. 347 bei der Anwendung des Phosphors gesagt ist. Es mag noch bemerkt werden, dass bei der Verpuffung ein Theil der vorhandenen Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt wird, ein Grund mehr sie zu entfernen, am zweckmässigsten in einer besonderen Röhre, vor dem Einbringen in die Eudiometerröhre.

Das Wasserstoffgas muss vollkommen rein sein, namentlich frei sein von den riechenden Kohlenwasserstoffgasen, die es immer enthält, wenn es mit nicht ganz reinem Zinke entwickelt wird, und man darf es nicht eher zutreten lassen, als bis die Luft aus dem Entwickelungsgefässe völlig verdrängt ist. Die Entwickelung kann aus reiner verdünnter Schwefelsäure mittelst reinen Zinkes, unter Anwendung von einem Stückchen Platin (S. 197), bewerkstelligt werden, in dem kleinen Fig. 99 abgebildeten Fläschchen. Man nehme die Säure so verdünnt, dass die Zersetzung nicht von auffallender Temperaturerhöhung begleitet ist, dass das Gas aber auch nicht zu langsam sich entwickelt. Man braucht dann über der Säure in dem Fläschchen nur wenig Raum zu lassen, was begreiflich von Nutzen. Für sehr genaue Versuche empfiehlt Bun-

Fig. 99.



sen das völlig reine, durch Zersetzung des Wassers mittelst einer galvanischen Batterie erhaltene Wasserstoffgas [1]).

Befindet sich die Eudiometerröhre bei der Verpuffung in dem Cylinder (Fig. 97), so ist, um das Zerbrochenwerden derselben zu verhüten, die S. 235 angegebene Vorsichtsmaassregel zu befolgen, nämlich die Kante der Mündung fest an die Wand des Cylinders zu drücken. Ist die Röhre nicht über Gebühr mit dem Gasgemische gefüllt, so hat man ein Heraustreten von Gas, in Folge der Ausdehnung, nicht zu befürchten. Steht die Röhre in der oben Fig. 90 abgebildeten Quecksilberwanne, so kann man ihre Mündung fest auf die, bei der Beschreibung der Wanne erwähnte Kautschukplatte drücken. Nach der Verpuffung lässt man dann das Quecksilber langsam in die Röhre eintreten. Die Kautschukplatte muss, wie die Wanne, mit Quecksilberchloridlösung abgerieben sein, damit nicht Luft derselben adhärire.

Bunsen wendet Verpuffungsröhren von bis 800^{mm} Länge und 20 bis 22^{mm} Weite an, deren Glasdicke nur etwa 2^{mm} beträgt. Den Röhren wird mittelst einer Theilmaschine eine genaue Millimetertheilung gegeben und die den Graden derselben entsprechende Capacität wird auf das Genaueste ermittelt [2]).

Regnault und Reiset, sowie später Frankland und Ward haben besondere Apparate für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft mittelst Wasserstoffgas construirt [3]).

Döbereiner schlug vor, die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoffe der Luft, behufs deren Analyse, durch eine Platinthonkugel, ohne Verpuffung, herbeizuführen (S. 227). Man bringt die an einem Platindrahte befestigte Kugel in die mit Wasserstoffgas gemischte Luft und lässt sie so lange darin, als noch eine Verminderung des Volumens stattfindet. Die Porosität der Kugel beeinträchtigt die Genauigkeit; nach dem Einbringen der Kugel in das Gasgemisch vereinigt sich nämlich auch das in ihren Poren verdichtete Sauerstoffgas mit Wasserstoff, und ist der Versuch beendet, so absorbirt die Kugel einen Theil des zurückgebliebenen Gasgemisches (Stickstoffgas und Wasserstoffgas). Aus beiden Ursachen erscheint der Sauerstoffgehalt der Luft grösser als er wirklich ist [4]).

Eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure (einer organischen Säure) also eigentlich eine alkalische Lösung von pyrogallussaurem Kali. nimmt den Sauerstoff aus der Luft ausserordentlich rasch weg. Es ent-

[1]) Ein dazu geeigneter Apparat ist abgebildet in Bunsen's Gasometr. Methoden S. 73, ein anderer im Handwörterb. d. Chem. 2. Aufl. Bd. I, S. 947.

[2]) Gasometrische Methoden; auch Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl. Bd. I, Artik. Analyse, volumetrische, für Gase, S. 933.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 92; Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl. Bd. I, S. 951 u. 955.

[4]) Wie a. a. O. gesagt wurde, veranlassen die Platinthonkugeln die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gasgemischen, welche durch den elektrischen Funken nicht mehr zum Verpuffen gebracht werden können. Dieser Vorzug verdient keine Beachtung, da man sich in betreffenden Fällen durch Zumischen von Knallgas zu der Luft helfen kann. Man erhält das Knallgas durch Zersetzung von angesäuertem Wasser mittelst einer galvanischen Batterie (Bunsen, Gasometr. Methoden).

steht dabei aber, nach neueren Erfahrungen [1]), etwas Kohlenoxydgas, wodurch die Anwendung derselben auf Fälle beschränkt bleibt, wo grosse Genauigkeit nicht erforderlich ist. Nach Liebig [2]) verfährt man auf folgende Weise. Die zu untersuchende Luft wird durch eine Kalikugel getrocknet und von der Kohlensäure befreit, dann gemessen. Man bringt hierauf zu derselben, mittelst der Pipette mit gekrümmter Spitze (S. 347), $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ ihres Volumens Kalilauge von 1,4 specif. Gewicht (1 Theil Kalihydrat, 2 Theile Wasser) und mittelst einer zweiten Pipette eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Säure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält. Durch rasches Auf- und Niederbewegen der Messröhre verbreitet man die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Fläche der Röhre und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückbleibenden Stickstoffgases. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, dass von der Lösung der Pyrogallussäure die Kalilauge verdünnt wird, dass also die Tension der Flüssigkeit in der Röhre eine grössere wird, ist so klein, dass er sich nicht bestimmen lässt. Man kann denselben aber auch beseitigen, indem man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalte der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat einbringt und die Lösung desselben abwartet. Da das specif. Gewicht der Flüssigkeit in der Röhre über dem Quecksilber ziemlich genau $^1/_{10}$ von dem specif. Gewichte des Quecksilbers ist, so kann man $^1/_{10}$ der Höhe derselben als Quecksilbersäule von dem Barometerstande in Abrechnung bringen. Man liest begreiflich an der Quecksilberkuppe ab. Die mit Kalilauge vermischte Lösung der Pyrogallussäure absorbirt, indem sie sich dunkler und dunkler färbt, das Sauerstoffgas eben so begierig wie Kalilauge die Kohlensäure absorbirt, die Absorption und also der Versuch ist daher in wenigen Minuten beendet. Bunsen tränkt eine an einem Platindrahte befestigte Kugel von Papiermaché mit der concentrirten alkalischen Lösung der Pyrogallussäure und bringt sie auf bekannte Weise in die Röhre zu der Luft. Zur Sicherung des Resultats wird nach Entfernung der ersten Kugel noch eine zweite angewandt.

Die eudiometrischen Methoden, bei denen die Wage Anwendung erleidet, die Methode von Brunner und die von Dumas und Boussingault (S. 341), noch jetzt ausführlich zu besprechen, halte ich für überflüssig, da sie nicht mehr befolgt werden. Brunner's Methode [3]) gleicht im Wesentlichen der zur Bestimmung des Wassergehalts und Kohlensäuregehalts der Luft von ihm in die Wissenschaft eingeführten Methode. Nach derselben wird nämlich die Luft, mittelst eines Aspirators, erst durch Röhren geleitet, welche die Feuchtigkeit und Kohlensäure zurückhalten, dann durch eine gewogene Röhre, worin sich eine sauerstoffentziehende Substanz befindet. Die Gewichtszunahme dieser letzteren Röhre, nach beendetem Versuche, ergiebt das Gewicht des Sauerstoffs in der durchgegangenen Luft; das Volumen des Stickstoffgases, bei der Temperatur, welche

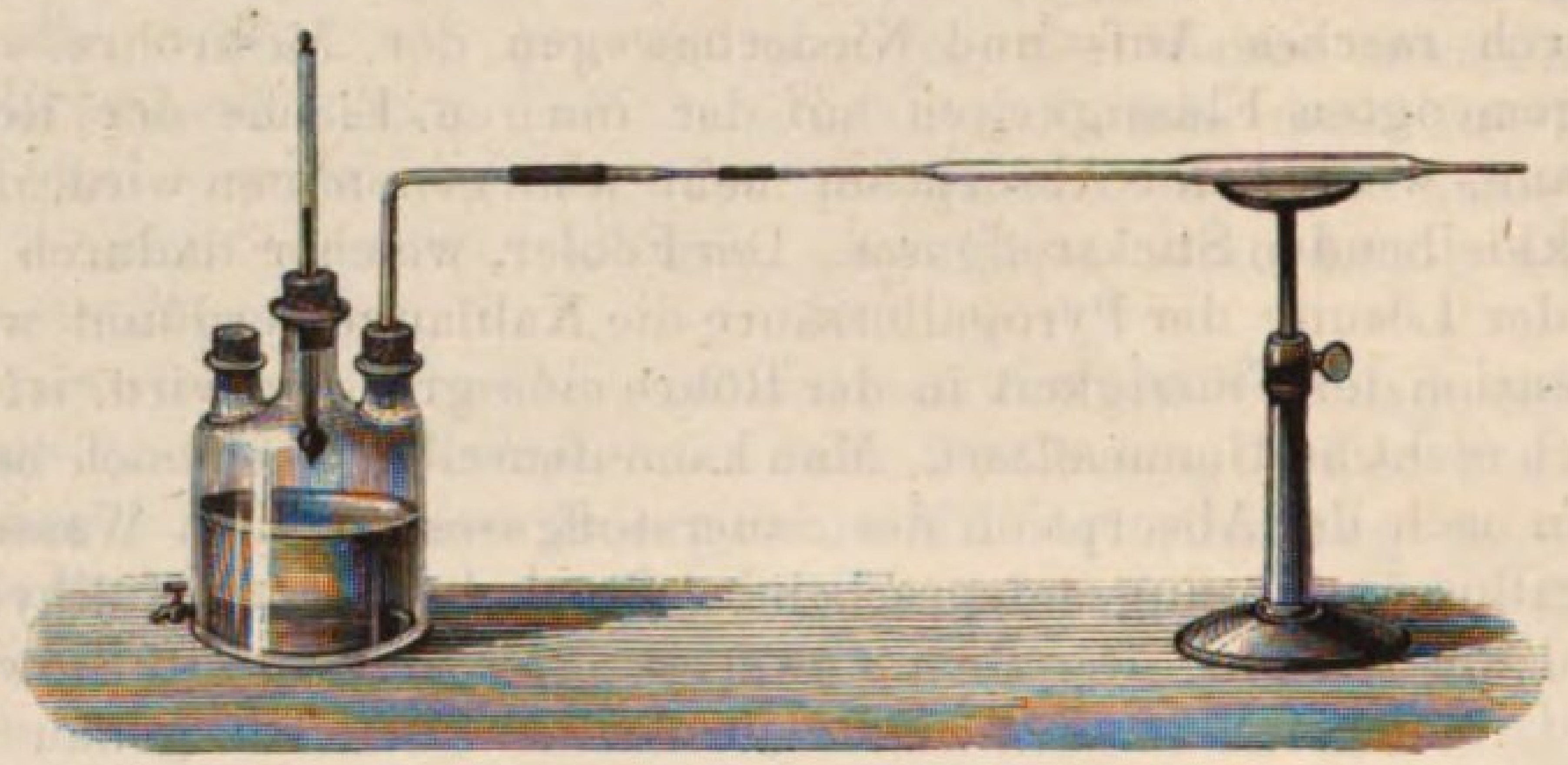
[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCII, S. 490.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 107; enthält auch eine Vorschrift zur Bereitung der Pyrogallussäure. Siehe auch Stenhouse, Ebend. Bd. XLV, S. 1.

[3]) Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 1; ferner Bd. XXXI, S. 1; ferner Ergänzungsband II, 1849.

das Thermometer im Aspirator anzeigt, entspricht dem aus dem Aspirator abgeflossenen Volumen Flüssigkeit unmittelbar, da diese Flüssigkeit nicht Wasser, sondern Oel ist, also die Correction wegen der Tension wegfällt. Es reicht aus, 500 bis 600 CC. Oel abfliessen zu lassen; die zum Aspirator eingerichtete Flasche braucht also nur etwa 1 Liter zu fassen [1]). Fig. 100 giebt eine Ansicht von dem Apparate, ohne die Absorptionsröhren für Wasserdampf und Kohlensäure.

Fig. 100.



Man berechnet nun entweder aus dem Gewichte des Sauerstoffs das Volumen Sauerstoffgas (1,4298 Grm. Sauerstoff = 1000 CC. Sauerstoffgas), oder man berechnet aus dem corrigirten Volumen des Stickstoffgases das Gewicht (1000 CC. Stickstoffgas = 1,2561 Grm.). Als sauerstoffentziehende Substanz benutzte Brunner anfangs fein zertheiltes Eisen, später Phosphor, dann thonerdehaltiges fein zertheiltes Eisen. Die Substanzen werden, nach ihrer Natur, während des Versuchs schwächer oder stärker erhitzt. Man erkennt, dass sich nach dem Brunner'schen Verfahren die Luft nur an Ort und Stelle untersuchen lässt, dass es also nicht in allen Fällen anwendbar ist.

Nach der Methode von Dumas und Boussingault [2]) wird die Luft mittelst eines, etwa 20 Liter fassenden, luftleer gemachten und genau gewogenen Ballons durch eine glühende Röhre gesogen, worin sich, durch Wasserstoffgas aus Kupferoxyd reducirtes Kupfer befindet und deren Gewicht, im luftleeren Zustande, ebenfalls genau ermittelt ist. Ehe die Luft in diese Röhre tritt, muss sie einen Apparat und Röhren passiren, in denen ihr die Kohlensäure und der Wasserdampf entzogen werden. Die Luft giebt an das Kupfer den Sauerstoff ab, nur Stickstoffgas gelangt in den Ballon.

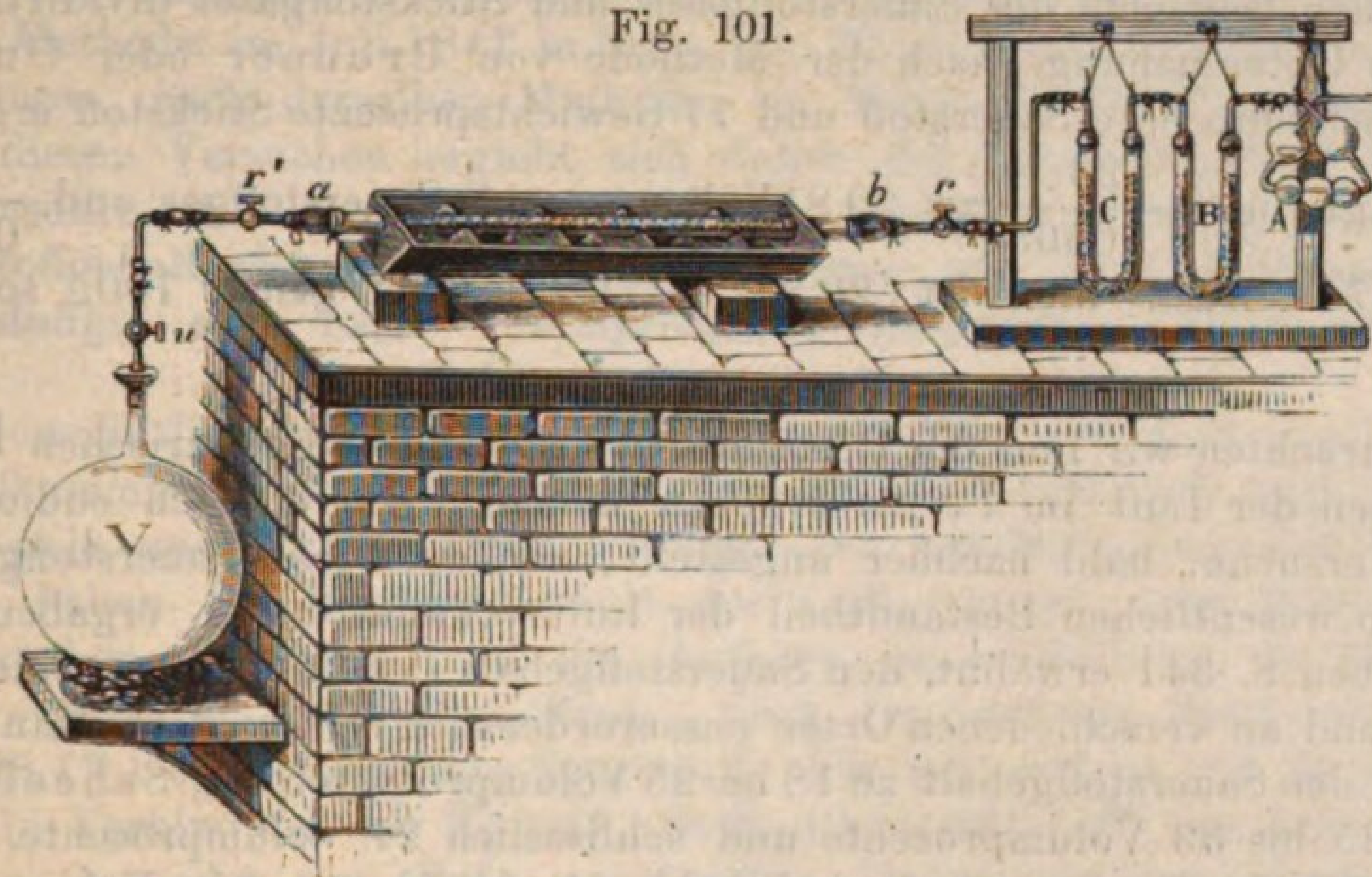
Fig. 101 verancshaulicht den Apparat. *V* der luftleere Ballon mit dem Hahne *u*; *a b* die in dem bekannten kastenförmigen Ofen liegende Glasröhre mit dem Kupferoxyde; *r' r* die mit den Enden dieser Röhre verbundenen Hahnröhren, um die Röhren luftleer machen zu können; *CB* Absorptionsröhre; *A* der von Liebig in die Chemie eingeführte, Kalilauge enthaltende Kugelapparat zur Absorption der Kohlensäure.

[1]) Die Röhre, durch welche das Stickstoffgas in den Aspirator tritt, lässt man nicht in das Oel tauchen, damit das Gas nicht durch das Oel gehe.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 65.

Nach Beendigung des Versuches werden der Ballon und die Röhre, welche nun neben dem Kupfer auch Kupferoxyd enthält, gewogen, alsdann

Fig. 101.



luftleer gemacht und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge des Stickstoffs. Was die Röhre nach dem Versuche, luftleer, mehr wiegt, als vor dem Versuche, ist das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs. Das Gewicht des Stickstoffs und des Sauerstoffs addirt, ergeben das Gewicht der untersuchten, kohlensäurefreien und trockenen Luft, woraus man dann den Procentgehalt der Luft an Stickstoff und Sauerstoff berechnet. Die Methode von **Dumas** und **Boussingault** ist nur Denen zugänglich, welche eine ausgezeichnete Luftpumpe und eine grosse, dabei höchst empfindliche Wage besitzen. Sie gestattet zwar, dass die Luft irgend eines Ortes, im Laboratorio untersucht werden kann, aber um die Luft für eine solche Untersuchung zu sammeln, muss man geräumige, luftleer gemachte und sicher luftleer zu erhaltende Ballons mit sich führen, die dann mit dem Apparate (bei *A* in der Figur) in Verbindung gesetzt werden. Kleine Mengen von Luft lassen sich nach dieser Methode gar nicht untersuchen.

Es bedarf wohl kaum der Erläuterung, wie die durch einen eudiometrischen Versuch ermittelten Volumenprocente Stickstoffgas und Sauerstoffgas in Gewichtsprocente und, umgekehrt, die Gewichtsprocente Stickstoff und Sauerstoff in Volumenprocente verwandelt werden. Zur Verwandlung der Volumenprocente in Gewichtsprocente multiplicirt man jene mit dem resp. specif. Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases. Angenommen, es seien 20,95 Volumprocente Sauerstoffgas und also 79,05 Volumprocente Stickstoffgas gefunden worden, so enthält die Luft $20{,}95 \,.\, 1{,}10563 = 23{,}16$ Gewichtsprocente Sauerstoff und $79{,}05 \,.\, 0{,}9713 = 76{,}78$ Gewichtsprocente Stickstoff. $23{,}16 + 76{,}78$ sind nicht 100, wie es streng genommen sein müsste, sondern nur 99,94; die geringe Abweichung hat darin ihren Grund, dass die Volumenanalyse der Luft begreiflich nicht absolut genau ist und dass die specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und Stickstoffgases ebenso wenig absolut genau sind. Die grosse Annäherung

an 100 spricht aber für grosse Genauigkeit der Analyse und für sehr annähernd richtige specifische Gewichte der beiden Gase. — Um die Gewichtsprocente in Volumenprocente zu verwandeln, werden jene durch die resp. specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und Stickstoffgases dividirt. Hat also die Untersuchung (nach der Methode von Brunner oder Dumas) 23 Gewichtsprocente Sauerstoff und 77 Gewichtsprocente Stickstoff ergeben, so beträgt dies $\frac{23}{1,10563}$ = 20,81 Volumprocente Sauerstoffgas und $\frac{77}{0,9713}$ = 79,27. Auch hier ist 20,81 + 79,27 nicht genau 100, sondern 100,08.

Betrachten wir nun die Resultate, welche die eudiometrischen Untersuchungen der Luft im Freien ergeben haben. Die ältesten eudiometrischen Versuche, bald nachher angestellt, nachdem man Sauerstoffgas als einen so wesentlichen Bestandtheil der Luft erkannt hatte, ergaben, wie schon oben S. 341 erwähnt, den Sauerstoffgehalt der Luft an verschiedenen Tagen und an verschiedenen Orten ausserordentlich verschieden. Man nahm anfangs den Sauerstoffgehalt zu 18 bis 25 Volumprocenten an; Scheele fand später 25 bis 33 Volumprocente und schliesslich 27 Volumprocente. Lavoisier giebt den Sauerstoffgehalt bald zu $^1/_5$ bald zu $^1/_4$ des Volumens der Luft an und entscheidet sich zuletzt für 27 bis 28 Volumprocente. Wir wissen jetzt, dass die so bedeutende Verschiedenheit der Resultate der älteren Untersuchungen der Luft, aus den Mängeln der angewandten eudiometrischen Methoden erwachsen sind und es kann daher diesen Resultaten kein Stimmrecht eingeräumt werden, bei der Frage über den Betrag des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre und dessen Veränderlichkeit oder Unveränderlichkeit.

Die ersten genaueren Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre wurden im Jahre 1804 von Gay-Lussac und Humboldt in Paris angestellt. Sie fanden mittelst des Volta'schen Eudiometers, bei 29 Versuchen, als Minimum 20,9, als Maximum 21,2, als Mittel also 21 Vol. Sauerstoffgas in 100 Vol. Luft. Damit übereinstimmende Resultate erhielten Davy und Thomson in England und Andere, während Andere den Sauerstoffgehalt etwas geringer oder etwas grösser fanden. Bei Beurtheilung dieser älteren Analysen darf man nicht vergessen, dass zur Zeit, wo sie ausgeführt wurden, die gasometrischen Methoden keineswegs auf der hohen Stufe der Vollkommenheit standen, wie jetzt, und dass noch häufig der Wassergehalt und Kohlensäuregehalt der Luft nicht gebührend im Anschlag gebracht wurden. In den letzten 25 Jahren ist nun aber die Luft in fraglicher Beziehung von den ausgezeichnetsten Chemikern, unter Berücksichtigung aller durch die Fortschritte der Wissenschaft erkannten Vorsichtsmaassregeln untersucht worden; man hat sie von den verschiedensten Orten untersucht, um die Frage über ihre Zusammensetzung und über die Veränderlichkeit oder Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung zur Entscheidung zu bringen.

Dumas und Boussingault fanden Ende April 1841 zu Paris 23,01 Gewichtsprocente Sauerstoff in der Luft, als Mittel aus sechs, nur unbedeutend abweichenden Versuchen. Die Luft war die eines Gartens, nahe bei dem *Jardin des plantes*; die Untersuchungsmethode die oben beschriebene, nach ihnen benannte. Nach derselben Methode fand Lewy in Kopen-

hagen, im November und December 1841, im Mittel 22,998, an der Küste 23,01, Stas in Brüssel bei 12 Analysen, 23,04 bis 23,08 und zweimal 23,11 und 23,14, Marignac in Genf, im Januar und Februar 1842 23,01, 23 und 22,97 Gewichtsprocente Sauerstoff[1]). Brunner fand, nach seiner Methode, im Juli 1841 in Bern, 23, 22,89 und 22,97 und Verver in Gröningen, nach derselben Methode, im Mittel 22,998 Sauerstoff. Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich daher der Sauerstoffgehalt der von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten Luft zu 23 Gewichtsprocenten, der Stickstoffgehalt also zu 77 Gewichtsprocenten, was 20,81 Volumprocenten Sauerstoffgas und 79,27 Volumprocenten Stickstoffgas entspricht (siehe oben).

Sowohl die neuesten Untersuchungen von Bunsen, nach der von ihm vervollkommneten eudiometrischen Methode angestellt, als auch die von Regnault und Reiset, mittelst ihres oben erwähnten Apparates ausgeführt, haben den Sauerstoffgehalt der Luft um ein sehr Geringes höher ergeben. Bunsen fand ihn Anfangs, in Heidelberg, im Mittel zu 20,93, später zu 20,96 Vol.-Proc. Nach der letzteren Zahl enthält die Luft 23,17 Gewichtsprocente Sauerstoff. Die zahlreichen, von Regnault, theils in Verbindung mit Reiset, theils allein, mit Luft aus den verschiedensten Gegenden der Erde angestellten Untersuchungen ergaben, mit sehr wenigen Ausnahmen, den Sauerstoffgehalt zwischen 20,9 bis 21 Volumprocenten. Lewy fand, auf einer grösseren Reise, zu Paris 21, zu Havre 20,89, auf dem Atlantischen Ocean 20,96 bis 21,05, in Neu-Granada zwischen 20,98 und 21,04 Vol. Sauerstoffgas in 100 Vol. normaler Luft. Die meisten Chemiker sind deshalb der Ansicht, dass die Luft überall auf der Erde, wo sie sich in normalem Zustande befinde, wo sie nicht durch örtliche Umstände verändert sei, dieselbe Menge von Sauerstoff enthalte. Regnault nimmt an, dass der Sauerstoffgehalt der Luft der heissen Zone etwas niedriger sei, als der der gemässigten Zone.

Besonders um die Ansicht von Dalton zu prüfen, dass jedes der Gase, welche sich in der Luft finden, für sich, unabhängig von dem anderen, eine Atmosphäre bilde, wonach das Verhältniss der Gase in den höheren Regionen ein anderes, als in den unteren sein müsste, z. B. das Sauerstoffgas in den höheren Regionen zurückbleiben müsste, ist Luft aus den verschiedensten Höhen untersucht worden. Die Resultate haben entschieden gegen Dalton's Ansicht gesprochen. Die älteren Untersuchungen liessen gar keine Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft in der Höhe erkennen. Gay-Lussac fand in der Luft, welche er bei seiner Luftreise aus einer Höhe von 13000 Fuss mitbrachte, ebenso viel Sauerstoff, wie in der Luft von Paris; desgleichen fanden Humboldt, Configliachi, Brunner und Andere die Luft auf den Bergen der Schweiz von gleicher Zusammensetzung, wie die Luft der Thäler. Am 20., 21. und 24 Juli 1841 wurde die Luft gleichzeitig von Dumas u. Boussingault in Paris, von Brunner in Bern, von Martins und Bravais auf dem Faulhorn (8000 F.) untersucht; die Verschiedenheiten im Resultate lagen ganz innerhalb der Beobachtungsfehler, es wurden 22,89 bis 23,09 Gewichtsprocente Sauerstoff gefunden. In der Luft zu Bogota (2645 Meter) fand Lewy 20,99 bis 21,03 Volumprocente Sauerstoff. Die Luft, welche Green bei einer

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 294 u. 297.

Luftfahrt aus einer Höhe von 11000 Fuss mitbrachte, enthielt 21 Volumprocente Sauerstoff. Die neuesten von Frankland ausgeführten Analysen von Luft der Schweizer Berge haben eine sehr geringe Verminderung des Sauerstoffgehalts in grösseren Höhen ergeben (siehe unten).

Dass der Sauerstoffgehalt der Luft im Freien, durch örtliche Umstände Schwankungen erleidet, wie der Kohlensäuregehalt, ist unzweifelhaft und nicht auffallend. Diese Schwankungen sind aber nur mittelst der genauesten eudiometrischen Methoden und Apparate zu erkennen. Nach Lewy enthält die Luft auf dem Meere am Tage etwas mehr Sauerstoff als während der Nacht, und dies ist um so bemerkbarer, je weiter man sich von der Küste entfernt. Die Entwickelung der sauerstoffreichen Luft des Meerwassers durch den erwärmenden Einfluss der Sonne ist die Ursache davon. — Da Sauerstoffgas von Wasser in grösserer Menge absorbirt wird, als Stickstoffgas, so muss die Luft nach anhaltendem Regen etwas ärmer an Sauerstoff sein, wie Lewy bestätigt hat. — Zur Zeit, wo in Neu-Granada der Boden in ausgedehntem Maasse durch Brennen fruchtbar gemacht wird, enthält die Luft weniger Sauerstoff; Lewy fand dann nur 20,33 Volumprocente, anstatt der normalen Menge von 21 Procenten. Die Beziehung, welche zwischen dem Sauerstoffgehalte der Luft und deren Kohlensäuregehalte stattfindet, hat sich auch aus Frankland's oben erwähnten Analysen der Luft von Schweizer Bergen herausgestellt. Die Luft aus 11000 Fuss Höhe, welche in 10000 Vol. 11 Vol. Kohlensäuregas enthielt, enthielt nur 20,8 Volumprocente Sauerstoffgas, die Luft aus 3000 Fuss Höhe, mit 6,3 Vol. Kohlensäuregas in 10000 Vol. enthielt 20,89 Volumprocente Sauerstoffgas. — In Luft aus dem Meerbusen von Bengalen fand Regnault 20,46 Volumprocente Sauerstoff, in Luft von dem Ganges bei Calcutta 20,39 Volumprocente; an beiden Orten enthielt das Wasser grosse Mengen faulender Stoffe. Ohne nachweisbare Ursachen zeigte sich Luft aus dem Hafen von Algier ärmer an Sauerstoff (20,4 Volumprocente). —

Es gab eine Zeit, wo man glaubte, die Luft enthalte eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, enthalte auf 2 Aeq. Stickstoff 1 Aeq. Sauerstoff, das ist auf 4 Vol. Stickstoffgas 1 Vol. Sauerstoffgas, ihr Sauerstoffgehalt betrage daher genau 20 Volumprocente. Die mitgetheilten Resultate der genauesten Untersuchungen der Luft zeigen, dass die beiden Gase bestimmt in einem anderen Verhältnisse in der Luft vorkommen und dass schon deshalb die Luft keine chemische Verbindung sein kann. Aber auch noch andere triftige Gründe treten dieser Ansicht entgegen. Wäre die Luft eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, so würde bei der Vereinigung der beiden Gase, der Analogie nach, eine Verdichtung stattfinden, was aber nicht der Fall ist. Es würde ferner ihre lichtbrechende Kraft eine andere sein, als die eines Gemisches von Stickstoffgas und Sauerstoffgas, wie sie es wirklich ist. Endlich würde die Luft unverändert vom Wasser absorbirt werden, Wasser würde nicht, wie es der Fall, eine grössere Menge Sauerstoff als Stickstoff aus der Luft aufnehmen. Die vom Wasser absorbirte Luft enthält im Mittel 34,9 Vol. Sauerstoffgas und 65,1 Vol. Stickstoffgas (Seite 247). Es mag bemerkt werden, dass 100 Vol. ausgekochtes luftfreies Wasser bei 0° C. 2,47 Vol. Luft, bei 10° C. 1,95 Vol., bei 20° C. 1,7 Vol. absorbiren und zwar ohne

dass sich das angegebene Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff ändert.

Die relative Menge der in der Luft vorhandenen Ammonverbindungen (Ammoniakverbindungen) ist ganz ausserordentlich gering. Welche Ammonverbindungen die Luft enthält, ist schon S. 321 angegeben worden, kohlensaures Ammon, salpetrigsaures und salpetersaures Ammon; man pflegt indess gewöhnlich nur vom Ammoniak der Luft zu reden und ich will hier von der Sitte nicht abweichen. Das Vorhandensein von Ammoniak in der Luft giebt sich dadurch zu erkennen, dass in Säuren, welche man längere Zeit an der Luft stehen lässt, ein Ammoniaksalz kommt. Auf diese Weise suchte Bineau [1]) die Menge des Ammoniaks zu bestimmen. Er stellte eine Schale mit verdünnter Schwefelsäure an die Luft und ermittelte nach Ablauf eines Monats die Menge des Ammoniaks in der Säure. Um zu wissen, aus welcher Menge Luft das Ammoniak herrühre, stellte er neben die Schale mit der Säure eine gleiche Schale mit verdünnter Natronlauge, um gleichzeitig die Kohlensäure der Luft zu erhalten, und bestimmte, ebenfalls nach einem Monate, die Menge der Kohlensäure in der Lauge. Indem er nun annahm, dass 6 Gewichtstheile Kohlensäure in 10000 Gewichtsthln. normaler Luft enthalten seien, berechnete er aus dem gefundenen Gewichte der Kohlensäure das entsprechende Gewicht der Luft, und von dem gleichen Gewichte Luft stammte nun nach ihm das in der Säure gefundene Ammoniak her. Die so in Lyon und um Lyon ausgeführten Versuche ergaben 0,04 bis 0,33 Gewichtstheile Ammoniak in einer Million Gewichtstheilen Luft.

Am häufigsten hat man aber versucht, den Ammoniakgehalt der Luft dadurch zu bestimmen, dass man die Luft, mittelst eines Aspirators, durch Substanzen oder über Substanzen leitete, von denen bekannt ist, dass sie das Ammoniak aufnehmen. Man brachte z. B. verdünnte Säuren (meistens Salzsäure) in den Liebig'schen Kugelapparat (S. 352) oder man befeuchtete lockeren Asbest in Röhren mit verdünnter Säure, und saugte die Luft durch den Kugelapparat oder durch die Röhren. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Flüssigkeit aus jenem Apparate, oder die durch Auslaugen des Asbests erhaltene Flüssigkeit, durch Verdampfen von der überschüssigen Säure befreit, aus dem Rückstande wurde das Ammoniak durch Platinchloridlösung als Ammonium-Platinchlorid gefällt und aus dessen Menge die Menge des Ammoniaks berechnet. Um wägbare Mengen der Platinverbindung zu erhalten, muss mindestens ein halbes oder ein ganzes Cubikmeter Luft die Absorptionsgefässe passiren, ja Ville operirte, um genauere Resultate zu erzielen, mit 20 bis 50 Cubikmeter Luft. Die angewandte Säure und das Platinchlorid müssen auf einen Gehalt an Ammoniak geprüft werden und findet sich ein solcher, so muss er abgerechnet werden. Von selbst versteht es sich, dass mit grösster Sorgfalt jede fremde Quelle von Ammoniak auszuschliessen ist.

Die im Wesentlichen nach diesem Verfahren von Gräger, Kemp, Fresenius, Horsford, Ville und Pierre [2]) ausgeführten Untersuchun-

[1]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 377.

[2]) Gräger, Archiv f. Pharm. Bd. XLIV, S. 38. — Kemp, welcher eine Lösung von Quecksilberchlorid zur Absorption des Ammoniaks benutzte, Pharm. Centralblatt 1858, S. 315. — Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 100.

gen der Luft, haben den Ammoniakgehalt ausserordentlich verschieden ergeben, nämlich zwischen einem Bruchtheile eines Milliontels und 47,6 Milliontel. Jahreszeit und Tageszeit, die Witterung, und andere Umstände sollen und mögen auf den Betrag Einfluss haben, aber die von den verschiedenen Beobachtern unter gleichen Umständen erhaltenen Beträge sind doch so verschieden, dass man gegen die Genauigkeit des Verfahrens der Bestimmung Zweifel erheben darf. Fresenius fand in Wiesbaden in 40 Tagen 0,098 Gewichtstheile Ammoniak in einer Million Gewichtstheile Luft, in 40 Nächten 0,169 Gewichtstheile. Horsford in Boston, im Juli 43 bis 47,6, im September bis Mitte October 25,8 bis 29,7, in der ersten Hälfte des Novembers 4,7 bis 8,1, von da bis zum 21. December 6,1 bis 6,9, am 29. December nur 1,2 Ammoniak; also eine weit grössere Menge in der warmen Jahreszeit, als in der kalten. Bineau im Sommer, bei Lyon 0,08, im Winter 0,04, dagegen Pierre zu Caen, im Winter 3,5, im Sommer 0,5. Im Mittel von 16 Procenten fand Ville in Paris 23,7 Ammoniak in einer Million Luft. Sind also die Verschiedenheiten nicht in der Methode und der Art und Weise wie sie ausgeführt wurde, begründet, so ist der Ammoniakgehalt der Luft ausserordentlichen Schwankungen unterworfen. In der That muss sich eine sehr bedeutende Verschiedenheit zeigen, je nachdem die Luft nach langer Trockenheit und nach Regen untersucht wird; der Ammoniakgehalt muss im letzteren Falle weit geringer sein, da der Regen die Ammonverbindungen der Luft dem Boden zuführt. Sowohl im Thau, als im Regen, Schnee und Hagel ist Ammoniak enthalten.

Blicken wir auf die Untersuchungen der normalen atmosphärischen Luft im Freien zurück, so sehen wir, dass die Luft im Mittel auf 20,96 Vol. Sauerstoffgas 79,04 Vol. Stickstoffgas enthält und dass hier nur sehr unbedeutende Schwankungen stattfinden; — dass der Gehalt an Kohlensäuregas, auf trockene Luft berechnet, im Mittel 0,04 Volumprocent beträgt (4 Vol. in 10000 Vol. Luft), mit der Erhebung über die Oberfläche der Erde etwas zunimmt, — dass der Gehalt an Wasserdampf im Mittel zu 0,84 Volumprocent angenommen werden kann, aber sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, — dass endlich der Gehalt an Ammoniak relativ höchst gering ist und ein Durchschnittsgehalt sich nicht angeben lässt.

Ein deutliches Bild von dem Verhältnisse, in welchem die quantitativ bestimmbaren Bestandtheile der Luft in der Luft vorkommen, erhält man nur, wenn man aus den Resultaten der Analyse die procentische Zusammensetzung der Luft berechnet. Bei dem mittleren Gehalte von 0,84 Volumprocent Wasserdampf und 0,04 Volumprocent Kohlensäure und dem Verhältnisse von 20,96 Vol. Sauerstoffgas auf 79,04 Vol. Stickstoffgas besteht z. B. die Luft in 100 Volumen aus:

78,35	Vol.	Stickstoffgas
20,77	„	Sauerstoffgas
0,84	„	Wasserdampf
0,04	„	Kohlensäuregas
100,00	Volumina.	

— Horsford, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 243. — Ville: Compt. rend. T. XXXV, p. 464; Pierre, T. XXXIV, p. 878; T. XXXVI, p. 694.

In 100 Volumen der Luft sind nämlich nur 100 — (0,84 + 0,04) = 99,12 Vol. Stickstoffgas und Sauerstoffgas enthalten, für diese sind die beiden Gase in dem oben angegebenen Verhältnisse zu vertheilen (100 : 20,96 = 99,12 : 20,77 und 100 : 79,04 = 99,12 : 78,35). Man erkennt, dass die Luft um so ärmer an Sauerstoff ist, je feuchter sie ist. Bei einem Gehalte von 3,6 Volumprocent Wasserdampf, wie er in heissen feuchten Klimaten vorkommt, beträgt der Gehalt an Sauerstoff nur 20,21 Volumprocent, besteht die Luft, abgesehen von der Kohlensäure, aus:

76,19	Vol. Stickstoffgas
20,21	„ Sauerstoffgas
3,60	„ Wasserdampf
100,00	Volumina.

Mit den aufgeführten Stoffen ist die Reihe der in der Luft enthaltenen Stoffe nicht geschlossen, die Luft enthält noch andere Stoffe, deren Vorhandensein entweder nachweisbar ist, oder auf deren Vorhandensein mit Sicherheit geschlossen werden kann. Starre Bestandtheile der Erdoberfläche schweben als feinster Staub in der Atmosphäre, wir sehen sie in den sogenannten Sonnenstäubchen und wir finden im Regenwasser nicht allein Mineralbestandtheile der Erde, sondern auch organische Stoffe. Unter den letzteren sind namentlich die Keime und Sporen der niederen Organismen bemerkenswerth, deren Gegenwart in der Luft die Ursache ist, dass unter günstigen Umständen Schimmel und Infusorien sich entwickeln und von denen die Processe eingeleitet werden, welche wir Gährung, Fäulniss, Verwesen, Vermodern nennen (S. 37 u. 272). Aus den Feuerungen gelangen Kohlenoxyd, auch Kohlenwasserstoff in die Luft, durch den Athmungsprocess auch Wasserstoff. Man hat die Gegenwart von oxydirbarem Kohlenstoff und Wasserstoff in der Luft dadurch nachzuweisen versucht, dass man die Luft durch eine glühende, mit Kupferoxyd gefüllte Röhre leitete, wobei Kohlensäure und Wasser erhalten wurden. Boussingault bekam soviel Wasser, dass dasselbe einem Gehalte von 5 bis 13 Volumentheilen Wasserstoff in 100000 Volumentheilen Luft gleichkam; Verver erhielt so viel Wasser, als 1,04 bis 2,2 Vol. Wasserstoff, soviel Kohlensäure, als 1,04 Vol. bis 1,73 Vol. gasförmigem Kohlenstoff in 10000 Vol. Luft entsprach. Begreiflich muss die Luft für solche Versuche völlig getrocknet und entkohlensäuert werden und es muss auch Sorge getragen werden, die darin schwebenden organischen Stoffe zurückzuhalten, indem man sie durch Röhren gehen lässt, die mit Baumwolle gefüllt sind.

Trüge nicht die Atmosphäre in dem Sauerstoffe das Mittel zu ihrer Reinigung in sich, so würde sie bald beladen werden mit den manchfaltigsten Ausdünstungen. Keine von den flüchtigen Verbindungen, welche wir in die Atmosphäre übergehen sehen, widersteht aber der Zerstörung in Folge von Oxydation; mit Schwefelwasserstoff beladene Luft wird geruchlos, die Riechstoffe der Pflanzen, die Ausdünstungen der Sümpfe werden zersetzt, alles Organische, flüchtige und nicht flüchtige wird, sobald es der Lebenskraft entrückt ist, nach und nach in einfachere Verbindungen, wie in Wasser, Kohlensäure, Salpetersäure und Ammoniak verwandelt.

Man schreibt die kräftig oxydirende Wirkung der Luft dem Umstande zu, dass ein Theil ihres Sauerstoffs activ (ozonisirt) ist. In der That wird Papier, das man mit Jodkaliumkleister bestrichen hat (Ozon-

papier) an der Luft blau und zwar mehr oder weniger schnell und mehr oder weniger intensiv. Schönbein hat aus gebläuten Papierstreifen eine Farbenscala gebildet, in welcher Nr. 0 weiss und Nr. 10 violettblau ist; er vergleicht die Färbung, welche die Luft dem Ozonpapiere ertheilt, mit der Färbung der Streifen der Farbenscala, um den relativen Gehalt der Luft an Ozon auszudrücken. Da die Luft salpetrigsaures Ammon enthält, das sich unter den verschiedensten Umständen in derselben bildet (siehe Salpetersäure), und da die Reactionen dieses Salzes denen des Ozons ganz ähnlich sind, so ist es möglich, dass man nicht selten die von demselben herrührenden Reactionen für Ozon-Reactionen genommen hat [1]).

Chatin behauptet, in der Luft Jod nachgewiesen zu haben, natürlich nur in höchst geringer Menge, und hält dafür, dass der Mangel an Jod in einer Luft die Ursache der verbreitet vorkommenden Kröpfe sei. Einige haben den Jodgehalt der Luft bestätigt, Andere entschieden in Abrede gestellt.

Dass durch örtliche Umstände die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, quantitativ und qualitativ, oft nur zeitweilig, wesentliche Veränderungen erleiden kann, ist schon wiederholt ausgesprochen worden. Wir haben oben gesehen, dass Lewy in Neu-Granada die Luft ärmer an Sauerstoff und reicher an Kohlensäure fand, zur Zeit wo man die Erde durch Brennen fruchtbarer macht. Gehen Verbrennungen in geschlossenen, nicht gehörig ventilirten Räumen vor sich, so kann die Luft solcher Räume so reich an Kohlensäure und so arm an Sauerstoff werden, dass die Verbrennung nur noch unvollständig erfolgt oder ganz aufhört, dass z. B. brennende Kerzen erlöschen und dass die dabei auftretende geringe Menge des höchst giftigen Kohlenoxydgases der Luft tödtliche Beschaffenheit verleiht (Erstickung durch sogenannten Kohlendampf). Ich fand in der Luft eines Zimmers, in welchem absichtlich Holzkohlen verbrannt waren, bis zum Erlöschen von Kerzen und Lampen, und bis Thiere starben, von 2,5 bis gegen 4 Volumprocente Kohlensäuregas und 0,25 bis 0,3 Volumprocent Kohlenoxydgas.

Da der Luft durch den Athmungsprocess Sauerstoffgas entzogen und Kohlensäure zugeführt wird (ausgeathmete Luft enthält im Mittel etwa 4,4 Vol.-Proc. Kohlensäure und 16 Vol.-Proc. Sauerstoff), so muss die Luft in nicht gut ventilirten Räumen, worin sich viele Menschen oder Thiere aufhalten, eine erhebliche Veränderung hinsichtlich des Gehalts an Sauerstoffgas und Kohlensäuregas erleiden. Leblanc [2]) fand in dem Hörsaale für Chemie in der Sorbonne (Paris) nach der Vorlesung 19,9 Vol. Sauerstoff und 0,7 Vol. Kohlensäure in 100 Vol. der trockenen Luft; im Pferdestalle der *école militaire* 20,1 Vol. Sauerstoff, 0,7 Vol. Kohlensäure. Dr. Reck in Braunschweig fand in den Stadtschulen, nach $^3/_4$ bis $1^1/_2$ stündigem Aufenthalte der Kinder, 0,4 bis 0,5 Vol.-Proc. Kohlensäure in der Luft. Nach Pettenkofer erhebt sich der Gehalt der Luft an Kohlensäure in mit Menschen überfüllten Räumen bis gegen 0,4 Volumprocent, in überfüllten, dicht geschlossenen Schlafzimmern noch höher. Reck fand in dem Schlafsaale der Caserne am Morgen 0,5 bis 0,9 Volumprocent Kohlensäure. Schon

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 627. Bd. XCIV, S. 335. Neumann, Pogg. Ann. Bd. CII, S. 614.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 218; Pharm. Centralbl. 1850, S. 93.

bei einem Gehalte an 0,1 Volumprocent Kohlensäure soll, nach Pettenkofer, die Luft auf das Geruchsorgan wirken und sich das Bedürfniss nach Erneuerung der Luft fühlbar machen. Dies Bedürfniss wird ausserdem noch dadurch hervorgerufen, dass sich in von Menschen oder Thieren erfüllten Räumen die Luft mit Wasserdampf beladet, in Folge dessen der Sauerstoffgehalt der Luft im Volumen eine Verminderung erleidet, sowie dadurch, dass Ammoniak und organische Stoffe in die Luft kommen, die sich durch den Geruch zu erkennen geben, der Luft die Beschaffenheit ertheilen, welche man die dunstige zu nennen pflegt. Leblanc fand in den Schlafzimmern der Casernen im Cubikmeter Luft 8,1 Grm. Wasserdampf, während die äussere Luft nur 3,3 Grm. Luft enthielt. In schlecht ventilirten Pferdeställen zeigt sich Ammoniak bisweilen in solcher Menge, dass es die Geruchsorgane heftig afficirt und Veranlassung zum Blindwerden der Pferde sein kann. Begreiflich rührt hier das Ammoniak vorzüglich von den verwesenden Excrementen her. Das Wasser, das sich in bewohnten Räumen an den Fenstern und auf mit Eis gefüllten Gefässen verdichtet, geht bald in Fäulniss über und wirkt reducirend auf Goldlösung und Silberlösung, ein Beweis, dass es organische Stoffe enthält.

In Bergwerken, wo Oxydationsprocesse vorgehen, wird die Luft ärmer an Sauerstoff; in Kellern, in Brunnen oft so reich an Kohlensäure, dass sie unathmenbar ist. Dass die in der oberen cultivirten Erdschicht vorhandene Luft reich an Kohlensäure ist, wurde schon S. 273 angegeben. Lewy und Boussingault [1]) fanden in solcher Luft bis 9,7 Volumprocent Kohlensäure und bis nur 10,3 Volumprocent Sauerstoff.

Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure in kohlensäurereicher Luft geschieht, wenn Luft genug zu Gebote steht, nach dem Seite 339 beschriebenen Verfahren. Man nimmt die Flasche um so kleiner, je reicher die Luft an Kohlensäure ist. Mohr füllte z. B. eine 970 CC. fassende Flasche mit ausgeathmeter Luft, indem er die Luft durch die Glasröhre wiederholt in die Flasche ausathmete, und ermittelte durch Barytlösung den Kohlensäuregehalt zu 3,4 Volumprocent. Hat man nur kleine Mengen von Luft zur Untersuchung, so bringt man die Luft über Quecksilber in eine graduirte Röhre, misst sie feucht, berechnet ihr Volumen auf trockne Luft, 0^{0} C. und 760^{mm} B., lässt die Kohlensäure durch eine Kalikugel absorbiren (Seite 347 und 239), die zugleich auch die Luft trocken macht, und berechnet nach der Absorption das Volumen wiederum auf 0^{0} C. und 760^{mm} B. Die Differenz zwischen dem ersten Volumen und diesem Volumen ist das Volumen des Kohlensäuregases. Z. B.

Volumen der kohlensäurehaltigen feuchten Luft 80,5 CC. bei 15^{0} C. und 755^{mm} B. Diese sind 74,5 CC. trocken, bei 0^{0} C. und 760^{mm} B.

Volumen der Luft, nach dem Aufenthalte der Kalikugel in derselben, also trocken und kohlensäurefrei: 74,3 CC., bei derselben Temperatur und demselben Barometerstande, = 69,9 CC. bei 0^{0} C. und 760^{mm} B.

Also Kohlensäure in 74,5 CC. Luft 4,6 CC. (74,5 — 69,9), was 6 Procent beträgt. Nach Entfernung der Kohlensäure wird dann eventuell der Sauerstoffgehalt der Luft, mittelst Wasserstoffgas, Phosphor, oder einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure bestimmt, auf die Weise, wie es Seite 347 u. f. beschrieben ist.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 341; Pharm. Centralbl. 1853, S. 22.

In welchem Maasse die atmosphärische Luft an der Verbrennung, an dem Athmen, an der Verwesung sich betheiligt, welche bedeutende Menge Sauerstoff ihr durch diese Processe entzogen und welche bedeutende Menge Kohlensäure ihr dadurch zugeführt wird, ergiebt sich aus den folgenden Zahlen. 1 Kilo Holz verzehrt, wenn es verbrannt wird, ohngefähr 1 Kilo Sauerstoffgas, das ist 700 Liter, also den Sauerstoff aus 3300 Liter Luft, und liefert dafür an 700 Liter Kohlensäuregas in die Luft. — 1 Kilo Steinkohle bedarf zum Verbrennen ohngefähr 2,4 Kilo Sauerstoff, über 1650 Liter, entsprechend 8000 Liter Luft und bringt an 1400 Liter Kohlensäuregas in die Luft. — 1 Kilo Talg, Oel, Wachs u. dergl. braucht etwa 3 Kilo Sauerstoff, also 2100 Liter, das ist 10000 Liter Luft und giebt an 1500 Liter Kohlensäure. — Ein erwachsener Mensch verbraucht zum Athmen stündlich etwa 24 Liter Sauerstoffgas, also den Sauerstoff von etwa 115 Liter Luft und bringt etwa 21 Liter Kohlensäuregas in die Luft. — Bei dem Verwesen der organischen Substanzen findet derselbe Verbrauch an Sauerstoff statt, wie bei dem Verbrennen derselben, und entsteht dieselbe Menge Kohlensäure.

Wenn man nun diesen fortwährenden enormen Verbrauch von Sauerstoffgas bei dem Athmen der Menschen und Thiere, bei der Verwesung, bei der Verbrennung, bei Oxydationen überhaupt, berücksichtigt, so drängt sich die schon oben Seite 327 aufgeworfene Frage auf: Findet eine wahrnehmbare Verminderung des Sauerstoffs der Luft durch diese Processe statt, und wenn sie stattfindet, wie lange wird es dauern, bis der Sauerstoffgehalt der Luft sich soweit vermindert hat, dass die Luft nicht mehr im Stande ist, das Leben der Menschen und Thiere zu unterhalten?

Speciell für die Beantwortung dieser Frage ist mehrfach das Gesammtgewicht der Atmosphäre und des in derselben vorhandenen Sauerstoffs berechnet worden. Die Berechnung ergiebt Zahlen, welche den Verbrauch an Sauerstoff, im Verhältniss zur Masse desselben, sehr geringfügig erscheinen lassen.

Nimmt man den mittleren Barometerstand zu 336,973 Pariser Linien an und zieht man davon 4,353 Linien ab als den mittleren Druck des Wasserdampfs, so bleibt für den Druck der trockenen Luft 332,62 Pariser Linien, das ist, in runder Zahl, 0,750 Meter (750^{mm}). Das Gewicht der trockenen Atmosphäre ist also gleich dem Gewichte einer über die Oberfläche der Erde verbreiteten Schicht Quecksilber von 0,750 Meter Höhe, oder einer $0,750 \cdot 10513,5 = 7885$ Meter hohen Luftschicht von der Dichtigkeit, welche die Luft bei 0^0 und bei 0,760 Meter Druck hat. Setzt man den Halbmesser (Radius) der Erde $= 6',370284$ Meter, so berechnet sich das Volumen einer Lufthohlkugel von der angegebenen Dicke (7885 Meter) zu $4''',025900''000000'000000$ Cubikmeter, also zu mehr als 4 Trillionen Cubikmeter, deren Gewicht 5,2 Trillionen Kilogrammen beträgt (Wackenroder [1]). Marchand [2]) berechnet, indem er den Halbmesser der Erde $= 6',366757$ Meter setzt und die ältere Zahl 1,2995 Grm. für das Gewicht von 1000 CC. Luft nimmt, 5,26 Trillionen Kilogrammen Luft. Das Minimum des Gewichts der Luft kann also mit Sicherheit zu 5 Trillionen Kilogrammen, das ist 10 Trillionen Pfunden angenommen werden.

[1]) Archiv für Pharm. Bd. LX, S. 4.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42, S. 449.

Das Gewicht des Sauerstoffs der Luft beträgt danach annähernd 1,15 Trillionen Kilogrammen = 804200 Billionen Cubikmeter, also 804 Trillionen Liter, oder $23\frac{1}{2}$ Trillionen Pariser Cubikfuss; das Gewicht der Kohlensäure über 11 Billionen Kilogrm. = 2 Billionen Cubikmeter.

Nehmen wir an, dass ein erwachsener Mensch in 24 Stunden 580 Liter (17 Cubikfuss) Sauerstoffgas verbraucht, so macht dies im Jahre 211700 Liter aus, also gegen 212 Cubikmeter (6000 Cubikfuss). Die gesammte Menschheit, zu 1000 Millionen angeschlagen, verbraucht hiernach in einem Jahre 212000'000000 Cubikmeter (6,18 Billionen Cubikfuss) Sauerstoffgas. Da der Gehalt der Luft an Sauerstoffgas 804200 Billionen Cubikmeter beträgt, so ist die in einem Jahre von der gesammten Menschheit verbrauchte Menge Sauerstoff $\frac{1}{3'800000}$ des Sauerstoffgehalts der Luft. Rechnen wir für den übrigen Verbrauch an Sauerstoff (durch Thiere, beim Verwesen u. s. w.) das Neunfache von dem, was die Menschen consumiren, so vermindert sich der Sauerstoffgehalt der Luft jährlich um $\frac{1}{380000}$. In 1000 Jahren würde die Verminderung $\frac{1}{380}$ betragen. Wie geringfügig dieser Betrag ist, wird deutlich, wenn man erwägt, dass $\frac{1}{10}$ Volumprocent der Luft an Sauerstoff $\frac{1}{210}$ des Sauerstoff-Volumens der Luft ist. Erst in 1800 Jahren würde sich also eine Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft um 0,1 Volumprocent zeigen [1]). Berücksichtigt man die Kürze des Zeitraums, welchen unsere genauen Analysen der atmosphärischen Luft umfassen, so leuchtet ein, dass durch diese Analysen eine Abnahme des Sauerstoffgehalts nicht hat nachgewiesen werden können, auch wenn eine solche in dem angegebenen Betrage stattfände, ja dass sie nicht nachweisbar gewesen wäre, bei selbst noch zehnmal grösserem Verbrauche an Sauerstoff, denn dann würde sich erst in 180 Jahren der Sauerstoffgehalt der Luft um 0,1 Procent vermindern.

Die Frage, ob der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre durch das Athmen der Menschen und Thiere, durch die Verwesung und den Verbrennungsprocess eine Verminderung erleide, steht begreiflich in dem innigsten Zusammenhange mit der Frage, ob der Gehalt an Kohlensäure durch diese Processe sich vermehre, da für jedes Liter Sauerstoffgas, das bei diesem Processe zur Oxydation von Kohlenstoff verwandt wird, ein Liter Kohlensäuregas in die Luft kommt. Wäre daher in 6000 Jahren durch Oxydation von Kohlenstoff der Atmosphäre ein Volumenprocent Sauerstoffgas entzogen worden, so müsste sich an dessen Stelle ein Volumenprocent Kohlensäuregas finden, und bringt man in Anschlag, dass eine ungeheure Menge Kohlensäure aus Vulcanen und auf anderen Wegen aus dem Innern der

[1]) Eine ähnliche Rechnung hat Poggendorff angestellt (Handwörterbuch der Chemie 1ste Auflage, Artikel: Atmosphäre). Er hat aber das Volumen der Atmosphäre zu gering angenommen und die Menge des von einem erwachsenen Menschen verbrauchten Sauerstoffs zu gross, nach den älteren Angaben von Davy und Lavoisier, nämlich zu 26 Par. Cubikfuss in 24 Stunden, während der Verbrauch oben nur zu 24 . 24 = 580 Liter = 17 Cubikfuss angenommen ist (Gorup-Besanez, Lehrbuch der physiologischen Chemie, Respiration).

Erde in die Atmosphäre übergeführt wird, so müsste deren Kohlensäuregehalt noch grösser sein. Aber die genauesten Untersuchungen haben, wie oben gezeigt, dargethan, dass die Luft nur ohngefähr $^1/_{25}$ Procent Kohlensäure enthält. Weshalb nun keine solche Vergrösserung des Kohlensäuregehalts? Seitdem wir die innigen Beziehungen zwischen dem Leben der Pflanzen und dem thierischen Leben kennen gelernt haben, dürfen wir mit Zuversicht sagen, dass unsere Atmosphäre seit Jahrtausenden, nämlich so lange der Mensch auf der Erde sich befindet, keine wesentliche Veränderung ihrer Zusammensetzung erfahren hat und dass sie keine derartige Veränderung erleiden wird, so lange Pflanzen, Thiere und Menschen auf der Erde existiren. Die Pflanzen nämlich zerlegen die Kohlensäure, welche durch das Athmen der Menschen und Thiere, sowie durch Verwesen und Verbrennen des Organischen, in die Atmosphäre kommt, sie verwenden den Kohlenstoff der Kohlensäure zur Bildung ihrer organischen Bestandtheile, der Holzfaser, des Stärkemehls, Zuckers u. s. w. und der Sauerstoff der Kohlensäure kehrt in die Atmosphäre zurück. Es war Pristley, welcher zuerst beobachtete, dass die grünen Blätter der Pflanzen unter Wasser im Sonnenlichte Sauerstoffgas entwickeln; die allgemeine Wirkung der Pflanzen auf die Atmosphäre wurde später von Davy und Doubeny studirt und ist neuerlichst besonders durch Liebig ins klarste Licht gestellt worden. Die Luft, welche durch Athmen, Verwesen und Verbrennen sauerstoffärmer und kohlensäurereicher wird, und dadurch ungeeigneter für diese Processe, wird durch die Pflanzen wieder kohlensäureärmer und sauerstoffreicher und dadurch wieder geeigneter für diese Processe. Es findet ein fortwährender Kreislauf des Kohlenstoffs statt; der Kohlenstoff, welcher heute in der Form von Kohlensäure in der Luft enthalten ist, kann in kürzester Zeit in einer Pflanze, in der Form von Stärkemehl, Zucker, Kleber u. s. w. enthalten sein und bald darauf in dem thierischen Organismus als Fett, Blut, Fleisch u. s. w. vorkommen, von wo er durch den Athmungsprocess, durch Verwesen der Excremente u. s. w. als Kohlensäure in die Luft zurückkehrt, um denselben Weg wieder zu beginnen.

Alles spricht dafür, dass sich unser Planet früher im feuerflüssigen Zustande befand. Zu jener Zeit konnten also organisirte Wesen, Pflanzen, Thiere und Menschen, auf demselben nicht existiren. In jener Periode muss daher die Atmosphäre weit reicher an Kohlensäure gewesen sein, als sie jetzt ist. Denken wir uns allen Kohlenstoff, welcher in den Pflanzen, Thieren und Menschen enthalten ist, mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbunden, so haben wir den Betrag an Kohlensäure, um welchen die Luft früher reicher war als jetzt. Als die Temperatur der Erdkruste die Existenz von Pflanzen zuliess, wurde aus diesem Vorrathe von Kohlensäure der Kohlenstoff zur Bildung einer Vegetation entnommen, die wegen des Reichthums der Atmosphäre an Kohlensäure und wegen der höheren Temperatur eine sehr üppige war; der dabei freiwerdende Sauerstoff diente zum Ersatz des Sauerstoffs, welcher zur Oxydation von Elementen früher in bedeutender Menge der Luft entzogen worden war. Ein Theil des Kohlenstoffs gelangte bei dem Verwesen der Pflanzen in Gestalt von Kohlensäure stets wieder in die Luft zurück und konnte von Neuem zur Bildung von Pflanzen verwandt werden, ein anderer Theil wurde in Gestalt von Steinkohlen im Innern der Erde aufgespeichert. Die riesige Flora je-

ner Zeit wurde nämlich durch Umwälzungen auf der Erde vernichtet, unter den Trümmern der Umwälzungen begraben und verwandelte sich, hier lagernd, in Steinkohlen. Es entstand, nach eingetretener Ruhe, eine neue, andere Flora, die ebenfalls durch spätere Umwälzungen vernichtet, zur Entstehung von Steinkohlen jüngerer Bildung und von Braunkohlen Veranlassung gab. Zur Zeit, wo die erste riesige Flora sich bildete, war thierisches Leben auf der Erde unmöglich, die Atmosphäre wurde erst durch die Entstehung der Pflanzen athembar, d. h. hinlänglich reich an Sauerstoff und hinlänglich arm an Kohlensäure. Als später auf Kosten der Pflanzensubstanz das Thier entstand, wurde der Kreislauf des Kohlenstoffs rascher, theils, weil aus den Athmungsapparaten der Thiere, der Kohlenstoff der Pflanzen als Kohlensäure in die Luft zurückkehrte, theils weil die Zusammensetzung der Thiersubstanz die Umsetzung der Elemente zu Kohlensäure, Wasser u. s. w. erleichterte. Als endlich der intellectuelle Bestandtheil der Natur, der Mensch, sich einfand, beschleunigte noch ausserdem das von ihm unzertrennliche Feuer den Kreislauf des Kohlenstoffs.

Denken wir uns in diesem Augenblicke eine bestimmte Menge von Kohlenstoff in Gestalt lebender Pflanzen, Thiere und Menschen auf der Erde und eine ebenfalls bestimmte Menge von Kohlenstoff als Kohlensäure in der Atmosphäre, so muss begreiflich jede Vermehrung der ersteren von einer Verminderung der letzteren begleitet sein. Da nun die Zahl der Menschen fortwährend steigt und da, als nothwendige Folge davon, der bebauten Oberfläche der Erde fortwährend grössere Erträge abgewonnen werden müssen, so müsste der Gehalt an Kohlensäuregas in der Luft geringer und endlich so gering werden, dass er zur gedeihlichen Entwickelung der Pflanzen nicht mehr ausreichte, wenn derselbe nicht aus einer andern Quelle ersetzt würde. Es ist die Kohlensäure, welche durch Verbrennen der, in früheren Perioden aufgespeicherten Massen von Kohlenstoff, der Steinkohlen und Braunkohlen, in die Luft gelangt und die Kohlensäure, welche unausgesetzt aus dem Innern der Erde in die Luft strömt, durch welche eine Vermehrung der lebenden Wesen, der Pflanzen, Thiere und Menschen möglich wird. Aller Kohlenstoff, welcher im Innern der Erde, als Steinkohle u. s. w. verborgen ist, wird erst benutzbar zur Bildung von Pflanzen, wenn er in Gestalt von Kohlensäure in die Luft gelangt und jede Vermehrung der Vegetation ist eine Quelle der Vermehrung der Menschen und Thiere. Man kann sehr leicht berechnen, wie viel Steinkohle verbrannt werden muss, um die Kohlensäure zu liefern, welche erforderlich ist, um die Pflanzennahrung zu liefern, deren ein Thier oder ein Mensch im Jahre zu seiner Erhaltung bedarf.

Wie die Kohlensäure der Atmosphäre die Pflanzen mit dem Kohlenstoffe versieht, so liefern die Ammonverbindungen (kohlensaures, salpetrigsaures, salpetersaures Ammon) der Atmosphäre, den Pflanzen ihren Bedarf an Stickstoff, und wie es vor der Entstehung der Pflanzen eine grössere Menge von Kohlensäure in der Luft gab, als später, so war daher auch in jener früheren Periode die Luft um eine, dem Stickstoffgehalte aller organischen Körper entsprechende Menge von Ammonverbindungen reicher als später. Es ist sicher, dass der Stickstoff des Ammoniaks und der Stickstoffsäuren einen ganz ähnlichen Kreislauf macht, wie ihn der Kohlenstoff der Kohlensäure macht. Der Haushalt der Natur fordert eben so gebieterisch

die Rückkehr des Stickstoffs in die Atmosphäre als Ammoniak und die genannten Säuren, wie sie die Rückkehr des Kohlenstoffs in der Form von Kohlensäure verlangt, denn es ist durchaus nothwendig, dass bei der schliesslichen Zersetzung der organischen Substanzen, die Elemente in denselben Verbindungen austreten, welche die Nahrungsmittel für die Pflanzen sind.

Verbindungen des Stickstoffs.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, fünf Oxydationsstufen des Stickstoffs bekannt, nämlich:

Stickstoffoxydul . .	NO	14	Stickstoff	8	Sauerstoff
Stickstoffoxyd . .	NO_2	14	"	16	"
Salpetrige Säure . .	NO_3	14	"	24	"
Untersalpetersäure .	NO_4	14	"	32	"
Salpetersäure . . .	NO_5	14	"	40	"

Die Oxydationsreihe des Stickstoffs ist ein ausgezeichneter Belag für das interessante Gesetz, das wir das Gesetz der Multipeln nennen. Die zweite Oxydationsstufe des Stickstoffs enthält auf dieselbe Menge von Stickstoff zweimal soviel Sauerstoff als die erste, die dritte dreimal so viel u. s. w. Wie es die Namen andeuten, sind die beiden ersten Oxydationsstufen indifferente Verbindungen, es sind, beiläufig gesagt, farblose Gase, welche man, abgekürzt, Stickoxydulgas und Stickoxydgas zu nennen pflegt. Aus den Namen der drei übrigen Oxydationsstufen ergiebt sich deren saurer Charakter, aber die Namen entsprechen nicht der rationellen Benennungsweise der anorganischen Säuren, sie machen die schon Seite 139 erwähnte Ausnahme; die drei Säuren sollten stickstoffige Säure, Unterstickstoffsäure und Stickstoffsäure heissen. Wir werden später sehen, dass man von der Untersalpetersäure Verbindungen mit basischen Metalloxyden, also Salze, nicht kennt, dass insofern die Verbindung den Namen Säure gar nicht verdient.

Weder Stickstoffoxydul, noch Stickstoffoxyd, noch Untersalpetersäure kommen in der Natur vor, aber Salpetersäure in Verbindung mit Basen, Salpetersäure-Salze, sind sehr verbreitet und entstehen noch fortwährend. Kleine Mengen von Salpetrigsäure-Salzen finden sich ebenfalls. Wenn auch, in der Natur, die Bildung von Salpetrigsäure-Salzen der Bildung von Salpetersäure-Salzen häufig vorangeht, so ist doch die Salpetersäure der Ausgangspunkt für alle anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu nennen, da auf mehr oder weniger grossem Umwege alle anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs aus Salpetersäure, durch deren Zersetzung, erhalten werden. Aus diesem Grunde ist es völlig gerechtfertigt, die Salpetersäure zuerst zu betrachten.

Salpetersäure. — Wasserfreie Säure, Formel: NO_5 oder NO_5 (N_2O_5), Aequivalent: 54 oder 675; in 100: Stickstoff 25,93, Sauerstoff 74,07; Formel auch: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ (Salpetersäureanhydrid). — Salpetersäurehydrat, Formel: HO, NO_5 oder HO, NO_5, Aequivalent: 63 oder 787,5, in 100: Wasser 14,3, Salpetersäure 85,7; Formel auch: NHO_6 oder: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ (Salpetersäure).

Für die Salpetersäure, die erste Sauerstoffsäure, welche wir speciell zu betrachten haben, gilt Alles, was Seite 146 u. f. und Seite 241 u. f. über die Constitution der Verbindungen, die wir Sauerstoffsäuren nennen, im Allgemeinen gesagt worden ist.

Nach einer Ansicht von der Constitution dieser Verbindungen betrachtet man die Verbindung: NO_5, die wasserfreie Salpetersäure, als die Säure und nimmt dann an, dass diese Verbindung es sei, welche mit Wasser die Verbindung: HO, NO_5, das Salpetersäurehydrat, bilde, mit basischem Metalloxyde die Salze gebe, z. B. KaO, NO_5, salpetersaures Kali. Ein Blick auf die Formeln des Hydrats und des Salzes lässt erkennen, dass Hydrat und Salz gleiche Constitution haben, das heisst, dass in beiden die Anordnung, Gruppirung, der Elemente die gleiche ist. An der Stelle, wo im Salze das Metalloxyd steht, hat im Hydrate das Wasser seinen Platz. In der That sind Hydrat und Salz analoge Verbindungen, in der That ist das Hydrat ein Salz der Salpetersäure, mit Wasser als Base; es ist salpetersaures Wasserstoffoxyd.

Was veranlasst nun, die Hydrate der Säuren nicht Salze zu nennen, sondern als eine besondere Classe von Verbindungen von den Salzen zu unterscheiden, da sie doch streng genommen wirklich Salze sind? Das Wasser hat so schwach basische Eigenschaften, dass es aus seinen Verbindungen mit Säuren von allen anderen Basen deplacirt wird, so gut wie gar nicht vorhanden ist, die Fähigkeit der Säuren, mit anderen Basen Salze zu bilden, nicht im mindesten beeinträchtigt. Man beachtet deshalb das Vorhandensein des Wassers gar nicht, nennt die Hydrate der Säuren sehr gewöhnlich schlechthin Säuren, oder freie Säuren. Eine üble Angewohnheit, denn aus gleichem Grunde würde man die Kohlensäure-Salze als Basen betrachten müssen, da sich dieselben den Säuren gegenüber nicht anders verhalten, als die Hydrate der Säuren sich den Basen gegenüber verhalten.

Die Neigung derjenigen wasserfreien Säuren, welche Hydrate bilden können, sich mit Wasser zu Hydrat zu vereinigen, ist ausserordentlich gross. Die Lösung einer Säure enthält deshalb stets das Hydrat, wenn ein solches existirt, und zersetzt man das Salz einer Säure durch das Hydrat einer stärkeren Säure, so tritt die Säure des Salzes stets als Hydrat auf, wenn die Säure ein solches zu geben vermag. Ist mehr Wasser vorhanden, als zur Bildung des Hydrats erfordert wird, so löst sich das Hydrat in dem überschüssigen Wasser, wenn es darin löslich, und es entstehen concentrirtere oder verdünntere Lösungen des Hydrats, die sogenannten concentrirteren oder verdünnteren Säuren. Concentrirte Salpetersäure, verdünnte Salpetersäure sind nicht Lösungen der wasserfreien Salpetersäure in weniger oder mehr Wasser, sondern sind Lösungen von Salpetersäurehydrat in weniger oder mehr Wasser.

Nach einer anderen Ansicht von der Constitution der Säuren ist die

Verbindung; NO_5, also die wasserfreie Salpetersäure der eben besprochenen Ansicht, keine Säure, sondern eine indifferente Verbindung, die man Salpetersäureanhydrid, richtiger das Anhydrid der Salpetersäure nennt. Aus dieser Verbindung entsteht beim Zusammentreffen mit Wasser die Säure: NHO_6, nämlich das, was wir oben Salpetersäurehydrat genannt haben. Es wird aber, wie die Formel zeigt, nicht angenommen, dass das Wasser darin mit dem Anhydride verbunden sei. Nach dieser Ansicht sind Säuren gewisse Atomgruppirungen, welche Wasserstoff enthalten und aus denen, durch Austausch von Wasserstoff gegen Metalle, Salze gebildet werden, z. B.: $NKaO_6$, salpetersaures Kalium, nicht salpetersaures Kali. Säuren und Salze haben danach gleiche Constitution, nur enthalten jene Wasserstoff, wo diese Metall enthalten. Gegen diese Ansicht von der Constitution der Säuren lässt sich einwenden, dass auch wasserfreie Säuren (Anhydride) unmittelbar mit Basen sich zu Salzen vereinigen können, z. B. Kieselsäure, Borsäure; für dieselbe spricht der Umstand, dass nicht die wasserfreien Säuren, sondern die Hydrate derselben, die Eigenschaften in hohem Grade zeigen, welche wir saure nennen.

Die Chemiker, welche die Constitution der chemischen Verbindungen auf Typen, das heisst auf gewisse Mustergruppirungen der Atome zurückführen, betrachten die wasserfreie Salpetersäure (das Anhydrid), das Salpetersäurehydrat (die Salpetersäure) und die Salpetersäure-Salze, als Verbindungen vom Typus: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Das Anhydrid ist $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$; es sind beide Atome Wasserstoff des Typus durch das (zusammengesetzte) Salpetersäureradical $N\Theta_2$ vertreten. Salpetersäure (Salpetersäurehydrat) ist: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$; nur ein Atom Wasserstoff des Typus ist durch das Säureradical vertreten. Salpetersaures Kalium (salpetersaures Kali) ist: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta$; das eine Atom Wasserstoff des Typus ist durch das Säureradical, das zweite durch Kalium vertreten.

Von noch einer Ansicht über die Constitution der Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze wird später, bei der Chlorwasserstoffsäure die Rede sein. (Ueber die Salze vergleiche auch die Einleitung zu den Metallen II, 2, Seite 62.)

Zu wissen, wie und wo ein Element auf der Erde sich findet, ist immer von hohem Interesse und oft von hoher Wichtigkeit — ich brauche nur an die Metalle zu erinnern, welche hüttenmännisch gewonnen werden — nicht minder interessant und wichtig ist es, zu wissen, ob und wie und wo die verschiedenen Verbindungen eines Elements auf der Erde vorkommen. Bei dem Sauerstoffe wurde gesagt, dass derselbe in der Atmosphäre enthalten sei, der luftförmigen Hülle, welche die starre Masse der Erde umgiebt, dass er einen Bestandtheil des Wassers ausmache, dass die uns bekannte obere Schicht der Erde vorzugsweise aus Sauerstoffverbindungen bestehe, dass er in fast allen organischen Substanzen sich finde. Der Wasserstoff wurde als der zweite Bestandtheil des Wassers und als ein Bestandtheil aller organischen Verbindungen genannt und in gleicher Weise wurde das Vorkommen des Stickstoffs besprochen. Um das Vorkommen derjenigen Elemente und Verbindungen deutlich machen zu können, welche nicht aus-

schliesslich in der Atmosphäre, oder auf der Oberfläche der Erde sich finden, ist es unerlässlich, über die Entstehung und Beschaffenheit der starren Masse unseres Planeten einige Worte zu sagen, zur Ergänzung dessen, was schon oben Seite 364 darüber gesagt wurde.

Die Erde ist nur bis zur Tiefe von ohngefähr 1000 Meter (ohngefähr 3000 Fuss) gekannt, eine sehr geringe Tiefe, wenn man berücksichtigt, dass der Halbmesser der Erde über 600 000 Meter beträgt. Es spricht Alles dafür, dass sich die Erde anfangs in feuerflüssigem, geschmolzenem Zustande befand, und dass sie höchst wahrscheinlich noch jetzt im Innern geschmolzen ist. Man bemerkt beim Eindringen in die Erde eine Zunahme der Temperatur um 1° C. auf ohngefähr 100 Fuss Tiefe und die Laven der Vulcane kommen geschmolzen aus dem Innern der Erde. Als sich die flüssige Masse des Planeten abkühlte, entstand auf derselben eine krystallinische Kruste, welche später, durch Einwirkung der Atmosphäre und des verdichteten, noch sehr heissen Wassers, an der Oberfläche zertrümmert und zersetzt wurde. Was so zertrümmert, zersetzt und weggeschwemmt war, lagerte sich ab, als die Bewegung des Wassers nachliess oder aufhörte. Beim weiteren Erkalten der Erde wurde die, unter der starren Rinde befindliche flüssige Masse, theils in Folge der beginnenden Krystallisation, theils durch Zusammenziehung der erstarrten Rinde, hier und da emporgetrieben, die Rinde selbst oft von der Masse durchbrochen. So entstanden die Gebirge und so wurde in deren Nähe die horizontale Lage der Ablagerungen wesentlich verändert. In Spalten, die sich beim Zusammenziehen der Rinde bildeten, drangen ebenfalls flüssige Massen ein, oder es verdichteten sich darin Dämpfe, welche aus dem Innern der Erde emporstiegen. Neue Ablagerungen zertrümmerter, zersetzter, weggeschwemmter Mineralien fanden statt, und Höhlungen, Spalten füllten sich mit diesen aus. Solche Katastrophen wiederholten sich auf der Erde, wie oft, ist nicht zu sagen, bis endlich der relativ ruhige Zustand eintrat, in welchem sich die Erde noch jetzt befindet. Die Zertrümmerungs- und Zersetzungsproducte der letzten Katastrophe und die, im Laufe von Jahrtausenden, durch Einwirkung von Luft und Wasser auf die festeren Gesteine entstandenen Verwitterungs- und Zertrümmerungsproducte bilden die lockeren Schichten, mit denen die Oberfläche der Erde fast durchgehends bedeckt ist und deren oberste Lage der Träger einer Vegetation ist, im Falle sie den Pflanzen die Mineralstoffe zu liefern vermag, welche dieselben zu ihrer Entwicklung bedürfen, und wo die Temperatur eine Vegetation zulässt.

Die ältesten Bildungen, Formationen, unserer Erde bestehen, wie sich aus dem Vorigen ergiebt, aus krystallinischen Gesteinen; sie haben das Ansehen, welches eine aus verschiedenartigen Mineralsubstanzen zusammengesetzte Masse zeigt, wenn sie, verflüssigt, langsam erkaltet; man nennt sie plutonische Gesteine, auch primäre Gesteine. Ueber diesen liegen die geschichteten Gesteine, die Ablagerungen der Zertrümmerungs- und Zersetzungs-Producte jener; man nennt sie neptunische Gesteine, auch secundäre Gesteine. Es leuchtet ein, dass hier ältere und jüngere Formationen zu unterscheiden sind, nach den Zeitperioden der Umwälzungen, denen die Ablagerungen ihre Entstehung verdanken. Die Geognosie hat die Aufgabe, das relative Alter der Formationen festzustellen; sie wird dabei von der Beschaffenheit der Gesteine und dem Nichtvorhandensein oder Vorhandensein von Versteinerungen und deren Natur geleitet. Die Versteinerungen sind

fossile Beweise, dass zu verschiedenen Zeiten eine verschiedene Flora und Fauna auf der Erde vorhanden war, welche durch Umwälzungen vernichtet und unter den Trümmern der Gesteine begraben wurde. Auch die Steinkohlen und Braunkohlen verdanken ihre Entstehung einer untergegangenen Vegetation (Seite 363). Die jüngste Formation wird von den oben erwähnten lockeren Zertrümmerungs- und Verwitterungs-Producten gebildet. In der Einleitung zu den Metallen II, 2, Seite 5 u. f. ist der Gegenstand ausführlich besprochen.

Kein Salpetersäure-Salz erträgt Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden; in den ältesten Formationen der Erde können sich daher Salpetersäure-Salze nicht finden. Auch die festen Gesteine der jüngeren Formationen enthalten keine Salpetersäure-Salze, aber in den lockeren Schichten der jüngsten Formation kommen sie vor und zwar sehr verbreitet, indess fast immer nur in geringer Menge, wenigstens hat man bislang nur an einer Stelle auf der Erde ein bedeutendes Lager eines Salpetersäure-Salzes, des salpetersauren Natrons, angetroffen, nämlich an der Westseite von Südamerika, in einer Wüste Bolivias, an der Grenze von Chile. Wie die in der Natur vorhandenen Salpetersäure-Salze entstanden sind und noch entstehen, wird sich aus dem ergeben, was in dem Folgenden über die Bildung von Salpetersäurehydrat und Salpetersäure-Salzen im Allgemeinen gesagt ist.

Wenn man anhaltend elektrische Funken durch ein Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas, also z. B. durch atmosphärische Luft, gehen lässt, so zeigen sich röthliche Dämpfe. Diese sind Untersalpetersäure.

Ist bei dem Versuche eine Base vorhanden, so treten die röthlichen Dämpfe nicht auf, wenigstens nicht bleibend, so werden ein Salpetersäure-Salz und ein Salpetrigsäure-Salz gebildet. Es giebt nämlich, wie schon oben angedeutet worden, keine Salze der Untersalpetersäure; trifft daher die Säure z. B. mit Kali zusammen, so entsteht salpetersaures Kali und salpetrigsaures Kali: $2\,NO_4$ und $2\,KaO$ geben: KaO, NO_5 und KaO, NO_3. Man kann also sagen: $2\,NO_4$ zerfallen in NO_5 und NO_3. Es war Cavendish, welcher im Jahre 1785 auf diese Weise zuerst salpetersaures Kali erhielt; er liess mehrere Tage lang elektrische Funken durch ein Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas schlagen, das sich in einer engen Röhre über Kalilösung befand, und erkannte dann in der Lösung das Vorhandensein von salpetersaurem Kali. Wurden die beiden Gase in einem gewissen Verhältnisse genommen, so verschwanden sie ganz. Die salpetrige Säure kannte man zu jener Zeit noch nicht, was überhaupt für die älteren Beobachtungen über die Entstehung der Salpetersäure zu berücksichtigen ist *).

Wenn der fragliche Versuch bei Gegenwart von Wasser, anstatt einer Base, ausgeführt wird, so zeigen sich die röthlichen Dämpfe von Untersalpetersäure ebenfalls nicht, oder doch auch nur vorübergehend, so resultirt wesentlich nichts als eine Lösung von Salpetersäurehydrat. Um dies zu verstehen, muss man wissen, wie sich Untersalpetersäure und Wasser gegeneinander, ferner, Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas gegeneinander verhalten. Da die Untersalpetersäure mit Basen keine Salze bildet, nämlich keine Un-

*) Wir haben jetzt in sehr verdünntem Jodkaliumkleister, der mit Schwefelsäure angesäuert ist, ein höchst empfindliches Erkennungsmittel der Salpetrigsäure-Salze. Jede Spur dieser Salze färbt die Stärkeflüssigkeit blau; Salpetersäure-Salze thun dies nicht.

tersalpetersäure-Salze, so kann sie natürlich auch mit Wasser kein Hydrat bilden. Sie würde beim Zusammentreffen mit Wasser Salpetersäurehydrat und Salpetrigsäurehydrat geben, wie sie mit Basen Salpetersäuresalze und Salpetrigsäuresalze giebt, wenn, wie ein beständiges Hydrat der Salpetersäure, ein beständiges Hydrat der salpetrigen Säure existirte; aus $2\,NO_4$ und $2\,HO$ würden entstehen: HO, NO_5 und HO, NO_3. Die salpetrige Säure geht nun aber mit Wasser entweder gar keine Verbindung ein, oder bildet mit Wasser doch nur ein sehr unbeständiges, ein leicht zersetzbares Hydrat, sie zerfällt, wenn sie unter gewöhnlichen Umständen mit Wasser zusammenkommt, zum grössten Theile in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxyd; $3\,NO_3$ und Wasser können geben: HO, NO_5 und $2\,NO_2$. Es ist daher klar, dass, wenn Untersalpetersäure mit einer hinreichenden Menge von Wasser zusammengebracht wird, aus der Wechselwirkung zwischen beiden wesentlich Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxyd hervorgehen müssen, weil die Zersetzung der salpetrigen Säure mit deren Bildung zusammenfällt, wenigstens nur ein kleiner Theil der Säure unzersetzt bleibt. Der Vorgang lässt sich dann auf folgende Weise veranschaulichen: $3\,NO_4$ und Wasser geben: $2\,(HO, NO_5)$ und NO_2.

Das Stickstoffoxydgas hat die interessante Eigenschaft, sich mit Sauerstoffgas unmittelbar zu Untersalpetersäure zu vereinigen; das farblose Gas bildet mit Sauerstoffgas rothen Untersalpetersäuredampf. Sobald daher bei der Zersetzung der Untersalpetersäure durch Wasser, auf erläuterte Weise, Stickstoffoxydgas entstanden ist, verwandelt es sich, wenn Sauerstoffgas oder Luft vorhanden, sofort wieder in Untersalpetersäure. Diese wird dann ebenfalls durch Wasser zersetzt, das hierbei auftretende Stickstoffoxydgas giebt von Neuem Untersalpetersäure, auch diese wird wieder zersetzt, und so geht es fort; das Endresultat muss schliesslich nur Salpetersäurehydrat sein. Hieraus erklärt es sich, dass, wie oben angegeben, eine Lösung von Salpetersäurehydrat entsteht, wenn man durch ein Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas, bei Gegenwart von Wasser, elektrische Funken gehen lässt. Die Zwischenproducte, Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxydgas, kommen nicht zur Anschauung, weil ihre Umwandlung mit ihrer Bildung zusammenfällt, — nur eine geringe Menge salpetriger Säure bleibt unzersetzt — und man sagt daher, Stickstoffgas und Sauerstoffgas werden durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser zu Salpetersäure vereinigt.

Wie wirkt der elektrische Funken? Man kann annehmen, die hohe Temperatur des Funkens veranlasse die Verbrennung des Stickstoffgases durch das Sauerstoffgas zu Untersalpetersäure — nicht zu Salpetersäure, wie man früher glaubte, denn diese kann bei hoher Temperatur nicht bestehen, also nicht entstehen und es könnten dann auch nicht Salpetrigsäure-Salze gebildet werden — aber die Verbrennung verbreite sich nicht durch die ganze Masse der Gase, sondern sie erfolge nur in unmittelbarer Nähe des Funkens. Seitdem man erkannt hat, dass der Sauerstoff durch Elektrisiren activ wird und von Schönbein nachgewiesen ist, dass der active (ozonisirte, polarisirte) Sauerstoff oxydirend auf Stickstoffgas wirkt, lässt sich die Wirkung des elektrischen Funkens auch ungezwungen auf diese Weise erklären. Da activer Sauerstoff die Salpetrigsäure-Salze in Salpetersäure-Salze verwandelt, so ist es möglich, dass bei Vorhandensein von Basen, neben Salpetersäure-Salzen nur vorübergehend Salpetrigsäure-Salze

entstehen, dass nämlich die letzteren allmählig in Salpetersäure-Salze umgewandelt werden. (Vergl. auch Meissner Seite 181.)

Die Bildung von Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Salzen und von Salpetersäurehydrat, durch den elektrischen Funken, steht in Beziehung zu dem Vorkommen von Salpetersäure-Salzen in der Natur. Die Luft enthält Stickstoffgas und Sauerstoffgas, sie enthält ferner Wasserdampf und kohlensaures Ammon; es sind also in derselben alle Bedingungen zur Entstehung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon vorhanden, wenn der mächtigste elektrische Funken, der Blitz, dieselbe durchfährt. In der That hat man schon vor langer Zeit das Vorkommen von salpetersaurem Ammon in den Gewitterregen nachgewiesen und später auch das Vorkommen von salpetrigsaurem Ammon. Der Regen führt die Ammonsalze dem Boden zu, sie treffen hier Kohlensäure-Salze von Kalk, Magnesia, Kali und Natron — die beiden letzteren von der Verwesungsasche der Pflanzen herrührend — und setzen sich mit diesen um, zu kohlensaurem Ammon, Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Salzen der genannten Basen. Allmählig werden dann die Salpetrigsäure-Salze zu Salpetersäure-Salzen; selbst das salpetrigsaure Ammon der Luft kann sich nach und nach in salpetersaures verwandeln.

Da keineswegs allein das durch Elektrisiren activ gemachte Sauerstoffgas auf Stickstoffgas oxydirend wirkt, sondern da actives Sauerstoffgas im Allgemeinen diese Wirkung hat, so ist begreiflich überall die Bedingung zur Entstehung von Untersalpetersäure, resp. von Salpetersäurehydrat, Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Salzen erfüllt, wo actives Sauerstoffgas, es mag auf irgend welche Weise activ geworden sein, mit Stickstoffgas, resp. zugleich mit Feuchtigkeit und Basen zusammentrifft.

Lavoisier und Saussure beobachteten zuerst, dass beim Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft Salpetersäure gebildet werde, und Kolbe [1]) hat dies bestätigt. Lässt man Wasserstoffgas in einem aufrechtstehenden, mit Sauerstoffgas gefüllten Kolben verbrennen, so zeigen sich röthliche Dämpfe von Untersalpetersäure, sobald eine gewisse Menge Luft in den Kolben eingedrungen ist, und das entstandene Wasser reagirt sauer von Salpetersäurehydrat. Allerdings kann man hier wiederum sagen, dass mit der Verbrennung des Wasserstoffs gleichzeitig die Verbrennung des Stickstoffs erfolge, man kann aber auch die Oxydation des Stickstoffs auf Rechnung von activem Sauerstoff stellen, da, nach Schönbein's Versuchen, bei jeder Oxydation, also auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs, Sauerstoff activ wird.

Schon Saussure erkannte, dass neben Salpetersäure, beim Verbrennen von Wasserstoffgas zugleich Ammoniak sich zeigt, und Schönbein [2]) hat gefunden, dass bei jeder Verbrennung, ja bei jeder Oxydation, salpetrigsaures Ammon auftritt. So entsteht salpetrigsaures Ammon beim Verbrennen von Holzkohlen, Holz, Leuchtgas u. s. w., und die Nebel, welche sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors bilden, rühren nach Schönbein, von demselben her. In den Fällen, wo das Ammoniak des unter diesen Umständen auftretenden salpetrigsauren Ammons nicht von der Luft geliefert wird, der brennende Körper auch nicht Stickstoff

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 176.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 140 u. f.

enthält, das Ammoniak also nicht von einem Stickstoffgehalte des Körpers abgeleitet werden kann, bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass das salpetrigsaure Ammon aus Wasser und dem Stickstoffe der Luft gebildet werde. Das Salz enthält nämlich, wie wir aus Früheren wissen (Seite 314), neben Stickstoff, die Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden. Wie daher das Salz beim Erhitzen in Stickstoffgas und Wasser zerfällt, so kann es möglicherweise auch aus Stickstoff und Wasser entstehen: 4 HO und 2 N = H_4NO, NO_3. Schönbein lässt es übrigens dahin gestellt, ob an der fraglichen Bildung des Salzes sich nicht auch der Sauerstoff der Luft betheilige, sagt aber, dass er nicht anzugeben wisse, wie.

Wenn bei Verbrennungen oder Oxydationen Producte gebildet werden, neben denen das salpetrigsaure Ammon nicht bestehen kann, so zeigt sich begreiflich dasselbe nicht. Werden z. B. schwefelkieshaltige Steinkohlen verbrannt, so tritt es nicht auf, weil es neben der gleichzeitig entstehenden schwefligen Säure nicht bestehen kann, es resultirt schwefelsaures Ammon.

Durch die Verbrennung der Heizmaterialien und Leuchtmaterialien, durch die manchfachen Oxydationen, kommt also fortwährend salpetrigsaures Ammon in die Luft, und aus diesem entstehen dann, indem es durch Regen der Erdoberfläche zugeführt wird, auf oben beschriebene Weise Salpetersäure-Salze von Kalk, Magnesia u. s. w. Nicht der Gewitterregen allein, sondern jeder Regen wird danach salpetrigsaures und salpetersaures Ammon enthalten.

Noch leichter als der freie Stickstoff wird der Stickstoff des Ammoniaks (H_3N) durch activen Sauerstoff oxydirt, wobei natürlich gleichzeitig die Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser stattfindet. Wenn auch zuerst aus dem Stickstoff Untersalpetersäure entstehen mag, so giebt diese doch sogleich mit dem noch unzersetzten Ammoniak, unter Mitwirkung des Wassers, salpetrigsaures und salpetersaures Ammon. In diesen Salzen bleibt dann das Ammon unverändert, während der Stickstoff des kohlensauren Ammons wohl eben so leicht wie der des freien Ammoniaks der Oxydation durch activen Sauerstoff fähig ist. Es ist möglich, dass in manchen Fällen, wo man die Bildung der Säuren des Stickstoffs von der Oxydation des Stickstoffs der Luft ableitet, die Oxydation des Ammoniaks des kohlensauren Ammons der Luft stattfindet. Jedenfalls ist das Vorhandensein von Ammoniak bei Oxydationen, der Bildung von salpetrigsaurem Ammon sehr förderlich und entsteht dann die salpetrige Säure aus einem Theile des Ammoniaks. Metallisches Kupfer, mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtet, giebt schnell eine blaue Lösung von salpetrigsaurem Kupferoxyd-Ammoniak. Mit der Oxydation des Kupfers zu Oxyd erfolgt also gleichzeitig die Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks zu salpetriger Säure. Man sagt hier wohl, die Oxydation des Kupfers veranlasse die Oxydation des Stickstoffs, die Oxydation des Kupfers wirke gleichsam ansteckend.

Aus der Oxydation des Stickstoffs im Ammoniak und kohlensaurem Ammon, herbeigeführt durch die Oxydation anderer Elemente, lässt sich auch die Bildung von Salpetersäure-Salzen erklären, welche immer da erfolgt, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in porösen, lockeren, der Luft zugänglichen, erdigen Massen verwesen, welche alkalische Basen, oder deren Kohlensäure-Salze enthalten. Verwesung ist bekanntlich langsame

Oxydation der oxydirbaren Elemente der organischen Substanzen. Es ist möglich, dass bei der Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen, auch zugleich Stickstoff oxydirt werde, wenn man aber berücksichtigt, dass bei dem Verwesen der stickstoffhaltigen organischen Substanzen der Stickstoff zum grossen Theil als Ammoniak (kohlensaures Ammon) austritt, so erscheint es wahrscheinlicher, dass mit der Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs gleichzeitig die Oxydation des Stickstoffs dieses Ammoniaks erfolge, dass auf diese Weise salpetrigsaures, vielleicht auch salpetersaures Ammon entstehe. Die Säuren dieser Salze werden dann von den vorhandenen alkalischen Basen, Kalk, Magnesia u. s. w. aufgenommen und so gleichsam an den Ort der Entstehung gefesselt. Da die Salpetrigsäure-Salze durch Einwirkung des (ozonisirten) Sauerstoffs der Luft zu Salpetersäure-Salzen werden, so steht nichts entgegen, dass sich schliesslich nur Salpetersäure-Salze finden.

Manche Chemiker halten nicht dafür, dass die Oxydation des Ammoniaks zu salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon in dem eben besprochenen Falle, durch die Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen bedingt werde, sie schreiben die Entstehung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Rechnung des prädisponirenden Vereinigungsstrebens der vorhandenen alkalischen Basen, Kalk, Kali u.s.w. Diese Basen sind dann nicht bloss das Mittel, die Säuren zu binden, sondern ihre Neigung, sich mit starken Säuren zu vereinigen, veranlasst die Entstehung der Säuren. Zur Unterstützung dieser Ansicht lassen sich die folgenden Resultate anführen. Dumas erhielt salpetersaures Kali, als er mit Ammoniak gesättigte Luft bei 100° C. auf Kreide leitete, die mit Kalilauge befeuchtet war. de Martigny fand salpetersauren Kalk in Kalkmilch, welche im Sommer längere Zeit hindurch mit ammoniakhaltiger Luft in Berührung stand. Wird Kreide (kohlensaurer Kalk) in einem durchbrochenen Korbe über faulendes, also Ammoniak ausdunstendes Blut gehängt, so bildet sich in einigen Monaten salpetersaurer Kalk in derselben (Französische Commission der Akademiker). In allen diesen Fällen sind organische Substanzen gar nicht vorhanden, oder doch nicht da vorhanden, wo die Salpetersäure entsteht, erfolgt also nicht gleichzeitig die Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff, findet nur Oxydation des Ammoniaks statt. Die Entstehung von salpetersaurem Kalk durch Einwirkung von Ammoniak auf Kreide, ist besonders bemerkenswerth, weil hier, wie bei der Entstehung von salpetersaurem Kalk in kalkigem Boden in der Natur, der Kalk schon an eine Säure, allerdings schwache, die Kohlensäure gebunden ist, und er demohngeachtet disponirend wirkt. Berücksichtigt man, dass die atmosphärische Luft Ammoniak (kohlensaures Ammon) enthält, so müssen auch auf Kosten dieses Ammoniaks in einem geeigneten, kohlensauren Kalk, Magnesia, Kali u. s. w. enthaltenden Erdreiche, Salpetersäure-Salze entstehen können. Verwesende organische Stoffe fördern den Process aus leicht ersichtlichem Grunde. Der bei der Verwesung organischer Substanzen, als Uebergangsproduct sich bildende Humus, absorbirt Ammoniak aus der Luft und verwesende stickstoffhaltige organische Substanzen sind selbst eine Quelle von Ammoniak. Ausserdem wird bei der Verwesung Sauerstoff activ, also zur Oxydation des Ammoniaks fähig gemacht.

Noch andere Chemiker sind sogar der Meinung, dass der Stickstoff

der Luft durch das prädisponirende Vereinigungsstreben starker Basen veranlasst werde, mit dem Sauerstoff der Luft Salpetersäure zu bilden, dass weder Ozonisirung des Sauerstoffs der Luft erforderlich sei, noch dass es des Ammoniaks der Luft zur Bildung von Salpetersäure-Salzen bedürfe. Indess ist es nicht wahrscheinlich, dass auf diese Weise Salpetersäure entsteht.

Mögen nun unter den eben besprochenen Umständen die Salpetersäure-Salze auf die eine oder andere Weise gebildet werden, unerlässlich ist es dabei, wie schon angedeutet wurde, dass sich die Basen und Kohlensäure-Salze der Basen, oder die Massen, in denen diese enthalten sind, in porösem Zustande befinden. In Mergel, Kreide, Bauschutt, lockerer Erde können Salpetersäure-Salze entstehen, nicht aber in Marmor, Dolomit u. s. w. Gewiss ist ferner, dass höhere Temperatur der Entstehung günstig ist; in heissen, feuchten Klimaten erfolgt die Bildung von Salpetersäure-Salzen, in dem geeigneten Erdreiche, weit rascher, als in kälteren Klimaten. Indien liefert die grösste Menge vom salpetersauren Kali des Handels.

Eine der interessantesten Quellen von Salpetersäure-Salzen ist neuerlichst von Schönbein [1]) aufgefunden worden. Es entsteht nämlich salpetrigsaures Ammon beim Verdampfen von Wasser. Es ist dabei gleichgültig, ob das Wasser in höherer Temperatur oder in niederer Temperatur verdampfe, selbst beim Trocknen von feuchter Wäsche, feuchtem Fliesspapier, feuchtem Sand wird das Salz gebildet. Die Elemente des Wassers müssen also mit dem Stickstoff der Luft zu salpetrigsaurem Ammon zusammentreten (siehe oben). Ueberall, wo auf der Erde Wasser verdunstet, ist also die Bedingung zur Entstehung von salpetrigsaurem Ammon gegeben. Sind Basen oder deren Kohlensäure-Salze vorhanden, so wird die salpetrige Säure von diesen Basen in Anspruch genommen. Mit Kalilauge alkalisch gemachtes Wasser enthält, nachdem ein Theil des Wassers verdunstet ist, salpetrigsaures Kali.

Ueberblicken wir das, was in dem Vorstehenden gesagt ist, so ergiebt sich daraus, auf wie manchfach verschiedene Weise Salpetersäure-Salze in die obere Schicht des Erdbodens kommen. Das in der Luft vorhandene salpetrigsaure und salpetersaure Ammon, entstanden durch die Wirkung von activem Sauerstoff bei Gewittern, bei Oxydationen und Verbrennungen, wird durch Regen dem Erdboden zugeführt, und veranlasst hier die Entstehung von salpetersaurem Kalk, Magnesia, Kali, Natron, wie oben erläutert [2]). Beim Abtrocknen der feuchten Erdoberfläche kommen Salpetersäure-Salze in dieselbe. Wo in dem Erdboden organische Substanzen, namentlich stickstoffhaltige, verwesen, ist die Gelegenheit zur Entstehung von Salpetersäure-Salzen der vorhandenen Basen gegeben; jede Ackerkrume (namentlich gedüngte) ist daher ein Heerd zur Erzeugung von Salpetersäure-Salzen. Wirken die Basen nur disponirend, so liegt die Möglichkeit vor, dass auch in porösem Boden, der frei ist von organischen Substanzen, sich Salpetersäure-Salze bilden. Es kann daher nicht auffallen, dass, wie gesagt, Salpetersäure-Salze in den jüngsten Schichten der Erde sehr verbreitet sich finden. Dass sie sich

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 131.

[2]) Reichardt fand in einer Million Theilen Wasser aus Hagel 0,53 Salpetersäure und 2,16 Thle. Ammoniak, Boussingault 0,83 Thle. Salpetersäure (Archiv für Pharmacie, Bd. CXIX, Seite 9).

nicht in bedeutender Menge ansammeln, ist zunächst in der Löslichkeit derselben begründet. Das Regenwasser laugt sie aus und führt sie in die Gewässer, daher enthalten z. B. die meisten Brunnenwässer Salpetersäure-Salze [1]). Ein anderer Grund ist der, dass die Pflanzen sich der Salpetersäure-Salze bemächtigen, theils sie aufnehmen, theils den Stickstoff derselben zur Bildung stickstoffhaltiger organischer Bestandtheile verwenden. Mit Natronsalpeter (Chilesalpeter) gedüngtes Land verliert allmählich dieses Salz. Endlich werden auch Salpetersäure-Salze durch desoxydirende Processe im Boden zerstört, so namentlich bei der Fäulniss organischer Substanzen; aus dem Stickstoff der Salpetersäure entsteht dann Ammoniak.

Ausser den mitgetheilten, für das Vorkommen von Salpetersäure-Salzen in der Natur so wichtigen Entstehungsweisen der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure, giebt es noch andere. Wird z. B. Ammoniakgas, mit atmosphärischer Luft gemengt, durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, so tritt Untersalpetersäure in geringer Menge auf. Das Vorhandensein von Platinschwamm in der Röhre fördert bedeutend die Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks, so dass sie schon bei 300° C. stattfindet. Atmosphärische Luft allein liefert auf diese Weise nicht Untersalpetersäure (Kuhlmann). Cyan, die Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff, giebt unter denselben Umständen Untersalpetersäure und Kohlensäure, so dass also der Stickstoff und Kohlenstoff gleichzeitig oxydirt werden.

Sehr leicht erfolgt auch die Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks zu Untersalpetersäure, resp. Salpetersäure, durch Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff leicht abgeben. Es wird Untersalpetersäure gebildet, wenn man Ammoniakgas über erhitztes Mangansuperoxyd (Braunstein) gehen lässt. Es entsteht Salpetersäure, bei der Destillation eines Gemisches von zweifach-chromsaurem Kali, schwefelsaurem Ammon und concentrirter Schwefelsäure, oder eines Gemisches von Mangansuperoxyd, schwefelsaurem Ammon und verdünnter Schwefelsäure. Bleisuperoxyd und Bariumsuperoxyd wirken unter gleichen Umständen oxydirend. Ein Gemenge aus chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon liefert beim Erhitzen Untersalpetersäure (Kuhlmann [2]). Dass Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Untersalpetersäure beim Zusammentreffen mit Wasser und Sauerstoff oder Luft, zu Salpetersäurehydrat werden, ist schon oben besprochen worden.

Die wasserfreie Salpetersäure und das Salpetersäurehydrat werden höchst selten, nur für wissenschaftliche Zwecke dargestellt. Die schwierig zu bereitende, wasserfreie Säure erleidet nämlich gar keine Anwendung, und das, auch mühsam zu erhaltende, Hydrat, kann in allen Fällen durch eins der leicht zu erhaltenden Gemenge von Hydrat und Wasser ersetzt werden, welche unter den Namen hoch concentrirte, concentrirte und verdünnte Salpetersäure gehen. Zwei im Grosshandel vorkommende Salpetersäure-Salze, der Salpeter (salpetersaures Kali: KaO, NO_5) und der

[1]) Weltzien über Salpetersäure in Wässern. Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXXXII, S. 215.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 235.

Chilesalpeter (salpetersaures Natron: NaO, NO_5), sind das Material für die Darstellung dieser concentrirteren und verdünnteren Salpetersäuren, und da alle übrigen Salpetersäure-Salze mit Hülfe dieser Säuren bereitet werden, so sind der Salpeter und Chilesalpeter auch das Material für die Darstellung aller anderen Salpetersäure-Salze. Die beiden Salze, namentlich das salpetersaure Kali, dienen ferner zur Bereitung eines Präparates, welches rothe rauchende Salpetersäure genannt wird, und im Wesentlichen eine untersalpetersäurehaltige sehr concentrirte Salpetersäure ist. Wasserfreie Salpetersäure lässt sich aus diesen Salzen nicht erhalten, weil sie daraus nicht unzersetzt abgeschieden werden kann.

Die wasserfreie Salpetersäure, das Anhydrid der Salpetersäure, die Verbindung NO_5, ist zuerst von Deville im Jahre 1849 dargestellt worden. Man erhält sie in farblosen Krystallen, wenn man auf salpetersaures Silberoxyd, das sich in einer U-förmigen Röhre befindet, äusserst langsam völlig trockenes Chlorgas wirken lässt und die auftretenden flüchtigen Zersetzungsproducte, Sauerstoff und wasserfreie Salpetersäure, durch eine, mittelst Schnee oder Eis und Kochsalz, oder mittelst einer anderen Kältemischung, auf — 20° C. erkältete, gebogene Röhre leitet. In dieser verdichtet sich der Dampf der wasserfreien Salpetersäure, während das Sauerstoffgas weggeht. Der Process ist leicht verständlich. Cl und AgO, NO_5 geben: $AgCl$ und O und NO_5. Die Röhre mit dem Silbersalze muss auf der Temperatur von 50° bis 60° C. erhalten werden, aber diese darf man nicht steigern, weil sonst ein beträchtlicher Theil der wasserfreien Säure in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt ($NO_5 = NO_4$ und O). Kautschukröhren sind zur Verbindung der Glasröhren des Apparats nicht anwendbar, da sie von der Salpetersäure zerstört werden; man muss die Glasröhren an einander löthen [1]).

Die Krystalle der wasserfreien Säure sind stark glänzende, durchsichtige, gerade rhombische Säulen. Bei ohngefähr 30° C. schmilzt die Säure und bei 45° bis 50° C. beginnt sie zu sieden, wobei zugleich theilweise Zersetzung stattfindet, die sich durch das Auftreten rother Dämpfe kund giebt. Erkaltet die geschmolzene Säure in einer Kältemischung, so entstehen wiederum Krystalle. Die Säure lässt sich nicht aufbewahren, da sie sich, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren und bei gewöhnlicher Temperatur, allmälig zersetzt, nämlich zerfliesst und dann die Röhren zersprengt. Sie zerfällt wahrscheinlich in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas. Von Wasser wird die Säure unter Entwickelung von Wärme, also unter Bildung von Hydrat, aufgelöst. Die Zusammensetzung wurde von Deville aus der Menge von Stickstoff ermittelt, welche sie bei der Zersetzung durch glühendes metallisches Kupfer lieferte, auch aus der Menge von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt, welche daraus resultirte (siehe später).

Die Unbeständigkeit der wasserfreien Salpetersäure in höherer Temperatur erklärt, weshalb es nicht möglich ist, die Säure aus wasserfreien Salpetersäure-Salzen durch eine kräftigere, weniger flüchtige wasserfreie

[1]) Journ. f. prakt. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 185; Bd. XLIX, S. 407; der letzteren Abhandlung ist die Abbildung des von Deville benutzten Apparats beigefügt.

Säure abzuscheiden. Bei der Temperatur, welche zur Abscheidung erforderlich ist, kann die Säure nicht bestehen. Aus gleichem Grunde liefern auch die Salpetersäure-Salze welche beim Erhitzen so zerlegt werden, dass die Base zurückbleibt, nicht wasserfreie Salpetersäure, sondern Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Die Darstellung von Säurehydraten aus Salzen, durch Einwirkung des Hydrats einer sogenannten stärkeren Säure auf die Salze, ist in der Einleitung Seite 33 und 34 besprochen worden. Es findet dabei Wechselzersetzung statt, die Säure bemächtigt sich der Base des Salzes und das Hydratwasser tritt an die Säure des Salzes:

Säurehydrat		Säurehydrat
Wasser + **Säure**	geben:	Wasser + Säure
Base + Säure		Base + **Säure**
Salz		**Salz**

So vollständig, wie vorstehend veranschaulicht, erfolgt die Wechselzersetzung aber nur dann, wenn mindestens eine der entstehenden Verbindungen, also entweder das entstehende Salz oder das entstehende Säurehydrat, unfähig ist oder unfähig gemacht wird, chemisch zu wirken, wenn z. B. das entstehende Salz, wegen Unlöslichkeit, sich ausscheidet, oder wenn das entstehende Säurehydrat, in dem Maasse als es entsteht, durch Erhitzen entfernt wird. Im anderen Falle bleibt die Zersetzung unvollständig, theilen sich die beiden Säuren in die Base (a. a. O.).

Am häufigsten dient das Schwefelsäurehydrat (HO, SO_3) zur Darstellung anderer Säurehydrate auf angegebene Weise, theils weil die Schwefelsäure mit verschiedenen Basen unlösliche oder doch schwerlösliche Salze bildet, theils weil die meisten destillirbaren Säurehydrate flüchtiger sind, als das Schwefelsäurehydrat. Noch immer wird indess gewöhnlich gesagt: die stärkere Schwefelsäure mache die schwächeren Säuren frei, treibe diese aus ihren Salzen aus (Seite 34).

Wenn ausser dem Hydratwasser des Schwefelsäurehydrats noch Wasser vorhanden ist, wenn z. B. das Schwefelsäurehydrat mit Wasser gemischt (verdünnt) angewandt wird, oder das zu zerlegende Salz Wasser enthält, oder in Wasser gelöst ist, so ändert dies im Resultate des Processes nichts weiter, als dass ein durch Wasser weniger oder mehr verdünntes Säurehydrat erhalten wird, eine concentrirtere oder verdünntere Säure. Da es nun oft nicht leicht ist, jede Spur Wasser auszuschliessen und da, wie oben Seite 367 gesagt, die Säurehydrate, in so gut wie allen Fällen, durch weniger oder mehr verdünnte Hydrate ersetzt werden können, ja für die meisten Verwendungen eine Verdünnung derselben mit Wasser stattfinden muss, so liegt es nahe, verdünnte Hydrate darzustellen, sobald deren Darstellung billiger zu beschaffen ist, als die der unverdünnten Hydrate, und wenn letztere nicht unbedingt erfordert werden.

Das S a l p e t e r s ä u r e h y d r a t: HO, NO_5, ist eine farblose, flüchtige, also destillirbare Flüssigkeit. Beständiger zwar als die wasserfreie Säure beginnt es doch schon in der Nähe seines Siedepunktes in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zu zerfallen. Deshalb kann es nicht unmittelbar aus den oben erwähnten Salzen, dem salpetersauren Kali oder sal-

petersauren Natron, durch Destillation derselben mit Schwefelsäurehydrat erhalten werden; es resultirt stets ein Destillat, welches ein von Untersalpetersäure gelb gefärbtes Hydrat ist, dem einige Procent Wasser beigemengt sind. Da dies Destillat in allen Fällen das Hydrat zu ersetzen vermag, so kann nur ein rein wissenschaftlicher Zweck Veranlassung sein, aus demselben das Hydrat darzustellen. Es ist sogar zweifelhaft, ob die Versuche, das Hydrat völlig frei von beigemengtem Wasser zu erhalten, je vollständig gelungen sind.

Wenn man zu salpetersaurem Kali (Salpeter) in einer Retorte soviel Schwefelsäurehydrat giebt, dass auf je 1 Aeq. des Salzes je 1 Aeq. des Säurehydrats kommt — 2 Theile Salpeter und 1 Theil Schwefelsäurehydrat entsprechen genau genug diesem Verhältnisse — so entstehen durch Wechselzersetzung schwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat. Aber die Zersetzung ist nicht vollständig, es bleiben salpetersaures Kali und Schwefelsäurehydrat in der Masse, weil die Salpetersäure des Salpetersäurehydrats, der Schwefelsäure des Schwefelsäurehydrats das Kali streitig macht, die beiden Säuren sich in die Basen theilen. Nehmen wir an, dass Theilung in gleiche Theile stattfinde, was indess in Wirklichkeit wohl nicht der Fall, so lässt sich der Process auf folgende Weise veranschaulichen:

$$\left.\begin{array}{l} HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ KaO, NO_5 \\ KaO, NO_5 \end{array}\right\} \text{geben:} \begin{array}{l} HO,\ NO_5 \\ KaO, NO_5 \\ KaO, SO_3 \\ HO,\ SO_3 \end{array}$$

Wird die Retorte erhitzt, so destillirt das entstandene Salpetersäurehydrat über, weil es flüchtiger ist, als das Schwefelsäurehydrat, wobei ein Antheil Zersetzung erleidet, wie oben angegeben. In dem Maasse, als das Salpetersäurehydrat auf diese Weise aus dem Gemische entfernt wird und dadurch ausser Stand gesetzt wird, dem Schwefelsäurehydrate einen Theil des Kalis streitig zu machen, setzt sich abermals ein Theil des Schwefelsäurehydrats mit einem Theile des vorhandenen salpetersauren Kalis um, zu schwefelsaurem Kali und Salpetersäurehydrat. Da dies letztere wiederum durch Destillation beseitigt wird, so schreitet die Zersetzung fort, bis alles salpetersaures Kali zerlegt ist, nur schwefelsaures Kali zurückbleibt. Der Process mit seinem Endresultate würde sich also wie folgt darstellen:

$$\left.\begin{array}{l} HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ KaO, NO_5 \\ KaO, NO_5 \end{array}\right\} \text{geben:} \begin{array}{l} HO,\ NO_5 \\ HO,\ NO_5 \\ KaO, SO_3 \\ KaO, SO_3 \end{array}$$

2 Aeq. salpetersaures Kali und 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat würden 2 Aeq. Salpetersäurehydrat und 2 Aeq. schwefelsaures Kali liefern, oder, was dasselbe, aus 1 Aeq. salpetersaurem Kali und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat würde 1 Aeq. Salpetersäurehydrat und 1 Aeq. schwefelsaures Kali erhalten werden.

Der Process verläuft aber ganz anders und zwar aus dem Grunde, weil das, beim Zusammenbringen von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäurehydrat, nach der theilweisen Zersetzung des Salzes übrig bleibende Schwefelsäurehydrat, nicht frei bleibt, sondern sich mit dem entstan-

denen schwefelsauren Kali zu saurem (zweifach) schwefelsaurem Kali vereinigt, also an schwefelsaures Kali gebunden wird. Der Vorgang beim Zusammentreffen aus gleichen Aequivalenten salpetersaurem Kali und Schwefelsäurehydrat ist daher in Wirklichkeit:

$$\begin{array}{lcl} HO,\ SO_3 & & HO,\ NO_5 \\ HO,\ SO_3 & & KaO,NO_5 \\ KaO,NO_5 & \text{geben:} & \left\{\begin{array}{l} KaO,SO_3 \\ HO,\ SO_3 \end{array}\right. \\ KaO,NO_5 & & \end{array}$$

Die vorstehende Erläuterung des Processes unterscheidet sich, wie man sieht, von der oben gegebenen nur dadurch, dass das schwefelsaure Kali und das Schwefelsäurehydrat mittelst einer Klammer verbunden sind, was die chemische Vereinigung der beiden Körper ausdrücken soll.

Wird also das Gemisch aus gleichen Aequivalenten salpetersaurem Kali und Schwefelsäurehydrat der Destillation aus einer Retorte unterworfen, so geht, wie angenommen, die Hälfte der Salpetersäure des salpetersauren Kalis als Salpetersäurehydrat über, und im Rückstande sind dann salpetersaures Kali und zweifach schwefelsaures Kali enthalten. Steigert man hierauf die Temperatur, so wirkt das Schwefelsäurehydrat des zweifach schwefelsauren Kalis auch noch zersetzend auf das salpetersaure Kali, aber bei dieser höheren Temperatur kann das Salpetersäurehydrat nicht bestehen, es zerfällt zum grossen Theile in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser; die Retorte füllt sich mit rothem Untersalpetersäuredampfe, der von dem anfangs übergegangenen Salpetersäurehydrate gelöst wird, damit die rothe rauchende Salpetersäure bildet.

Dass der Vorgang im Allgemeinen der eben beschriebene ist, ergiebt sich deutlich aus dem Umstande, dass wesentlich dasselbe Resultat erhalten wird, wenn man schwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat zu gleichen Aequivalenten der Destillation unterwirft. Giesst man in einer Retorte auf schwefelsaures Kali Salpetersäurehydrat, so entstehen zweifach schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali und es bleibt ein Theil Salpetersäurehydrat frei. Bei der Destillation geht letzteres über, später wirkt dann bei höherer Temperatur das Schwefelsäurehydrat des zweifach schwefelsauren Kalis auf das salpetersaure Kali, wie angegeben, man erhält rothe rauchende Salpetersäure.

Was man die grössere Stärke der Schwefelsäure, gegenüber der Salpetersäure, nennt, ist die geringere Flüchtigkeit des Schwefelsäurehydrats, dem Salpetersäurehydrate gegenüber. Das Schwefelsäurehydrat siedet erst oberhalb 300° C., das Salpetersäurehydrat schon unterhalb 100° C. Läge der Siedepunkt des Schwefelsäurehydrats niedriger als der des Salpetersäurehydrats, so würde man bei der Destillation eines Gemisches von salpetersaurem Kali und Schwefelsäurehydrat und von schwefelsaurem Kali und Salpetersäurehydrat, als Destillat Schwefelsäurehydrat erhalten; man würde sagen, die Salpetersäure ist eine stärkere Säure als die Schwefelsäure.

Es leuchtet nun ein, dass die ganze Menge der Salpetersäure des salpetersauren Kalis als Salpetersäurehydrat resultiren muss, wenn man 1 Aeq. salpetersaures Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat der Destillation unterwirft, weil dann niemals das Schwefelsäurehydrat des entste-

henden zweifach schwefelsauren Kalis zur Zersetzung des salpetersauren Kalis in Anspruch genommen wird.

Man pflegt gewöhnlich zu sagen, dass beim Zusammentreffen von 1 Aeq. salpetersaurem Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat sogleich gänzliche Umsetzung zu Salpetersäurehydrat und zweifach schwefelsaurem Kali stattfinde:

$$\begin{array}{l} HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ KaO, NO_5 \end{array} \quad \text{geben:} \quad \begin{array}{l} HO, NO_5 \\ \left\{\begin{array}{l} KaO, SO_3 \\ HO,\ SO_3 \end{array}\right. \end{array}$$

und dass aus diesem Grunde das Salpetersäurehydrat aus dem Gemische bei niederer Temperatur, also möglichst unzersetzt, abdestillire, aber sicher bleibt auch hier anfangs ein Theil salpetersaures Kali unzerlegt und ein Theil des Schwefelsäurehydrats frei in dem Gemische. Denkt man sich 6 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 3 Aeq. salpetersaures Kali wirkend, so kann der Vorgang wie folgt veranschaulicht werden:

$$\begin{array}{l} HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \\ KaO, NO_5 \\ KaO, NO_5 \\ KaO, NO_5 \end{array} \quad \text{geben:} \quad \begin{array}{l} HO,\ NO_5 \\ HO,\ NO_5 \\ KaO, NO_5 \\ \left\{\begin{array}{l} KaO, SO_3 \\ HO,\ SO_3 \end{array}\right. \\ \left\{\begin{array}{l} KaO, SO_3 \\ HO,\ SO_3 \end{array}\right. \\ HO,\ SO_3 \\ HO,\ SO_3 \end{array}$$

Die durch Zersetzung von 2 Aeq. salpetersaurem Kali, unter Bildung von 2 Aeq. zweifach schwefelsaurem Kali entstandenen 2 Aeq. Salpetersäurehydrat, halten hier den 2 Aequivalenten frei vorhandenen Schwefelsäurehydrat das Gegengewicht, sie verhindern, dass diese auf das noch unzersetzt vorhandene salpetersaure Kali zersetzend wirken, sie würden entstehendes schwefelsaures Kali wieder zerlegen, in salpetersaures Kali und Schwefelsäurehydrat. In dem Maasse aber, als das Salpetersäurehydrat durch Destillation entfernt wird, also nicht mehr im Stande ist, dem Schwefelsäurehydrate entgegen zu wirken, zerlegt dies letztere eine neue Menge Salpeter, so dass schliesslich zweifach schwefelsaures Kali zurückbleibt. Freies Schwefelsäurehydrat bewirkt also hier die Zersetzung des Salpeters vom Anfange bis zum Ende des Processes, das Schwefelsäurehydrat des zweifach schwefelsauren Kalis hat keinen Theil an der Zersetzung.

Was im Vorstehenden über die Destillation von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäurehydrat gesagt ist, gilt für alle Salze, deren Säurehydrate flüchtig sind, und deren Basen mit Schwefelsäure ein saures Salz zu bilden vermögen. Wendet man nämlich die Salze und das Schwefelsäurehydrat zu gleichen Aequivalenten an, so entsteht demohngeachtet saures Salz und es bleibt daher anfangs ein Theil des angewandten Salzes unzersetzt. Ist dann das anfangs entstandene Säurehydrat abdestillirt, so wirkt später, bei erhöhter Temperatur, das saure Schwefelsäure-Salz zerlegend auf den noch unzersetzt vorhandenen Theil des angewandten Salzes, und auch dessen Säure destillirt als Hydrat über. Neutrales Schwefelsäure-Salz

bleibt als Rückstand. Erleidet das zu destillirende Säurehydrat keine Zersetzung bei der Temperatur, welche in der zweiten Periode der Destillation angewandt werden muss, so ist es überflüssig, zur Darstellung desselben mehr als 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 1 Aeq. des Salzes anzuwenden, kann aber das Säurehydrat diese Temperatur nicht ertragen, wird es bei derselben zersetzt, wie das Salpetersäurehydrat, so muss man auf 1 Aeq. Salz 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat nehmen. Für die Darstellung von Säurehydraten aus Salzen, deren Basen kein saures Schwefelsäure-Salz bilden, reicht natürlich stets 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 1 Aeq. Salz aus, weil dann die Zersetzung des Salzes bis ans Ende der Destillation durch freies Schwefelsäurehydrat stattfindet.

Wie gesagt erhält man also durch Destillation von salpetersaurem Kali (Salpeter) mit Schwefelsäurehydrat, das Salpetersäurehydrat möglichst unzersetzt, wenn man auf 1 Aeq. des Salzes 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat anwendet. Man giebt den Salpeter in eine Retorte, giesst das gleiche Gewicht Schwefelsäurehydrat hinzu und destillirt in eine angelegte geräumige Vorlage. Nach Beendigung der Destillation befindet sich in der Retorte zweifach schwefelsaures Kali:

$$\begin{matrix} HO, SO_3 \\ HO, SO_3 \\ KaO, NO_5 \end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix} HO, NO_5 \\ \left\{ \begin{matrix} KaO, SO_3 \\ HO, \ SO_3 \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

Das Destillat sollte hiernach Salpetersäurehydrat: HO, NO_5 sein, es ist es aber nicht, wie schon oben Seite 379 angegeben wurde; man erhält stets das Hydrat gemengt mit einigen Procenten Wasser und gelb gefärbt von etwas Untersalpetersäure. Ein kleiner Theil des Hydrats zerfällt nämlich bei der Destillation in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser, und gegen das Ende der Destillation soll auch das zweifach schwefelsaure Kali etwas Wasser entlassen.

Das Destillat, es mag hoch concentrirte Salpetersäure genannt werden, kann aber, wie auch schon gesagt, in allen Fällen das Salpetersäurehydrat vertreten, ja es ist dazu schon das Destillat geeignet, welches man erhält, wenn man zur Zersetzung des Salpeters, anstatt des Schwefelsäurehydrats die englische Schwefelsäure anwendet, die neben dem Hydratwasser noch ohngefähr ein halbes Aequivalent Wasser enthält, also ein noch etwas verdünnteres Salpetersäurehydrat liefert. Das Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3 kommt im Handel nicht vor; will man es zur Zersetzung des Salpeters anwenden, so muss man es aus der rauchenden Schwefelsäure des Handels, worin sich neben dem Hydrate wasserfreie Schwefelsäure befindet, und der englischen Schwefelsäure des Handels, durch Vermischen darstellen. Man nimmt die beiden Säuren in dem Verhältnisse, dass das Gemisch das specifische Gewicht 1,845 hat; es ist dann wesentlich das Hydrat. Im Allgemeinen wird 1 Theil rauchende Säure auf 3 bis 4 Theile englischer Säure zu nehmen sein. Die rauchende Schwefelsäure ist theurer, als die englische, deshalb und weil die mit letzterer bereitete hoch concentrirte Salpetersäure für alle Zwecke concentrirt genug ist, wendet man gewöhnlich englische Schwefelsäure an. Ueberdiess enthält die rauchende Schwefelsäure fast stets schweflige Säure, welche Veranlassung giebt zum Auftreten von Untersalpetersäure.

Was bei der Bereitung der hoch concentrirten Salpetersäure zu beachten ist, soll in dem Folgenden gesagt werden.

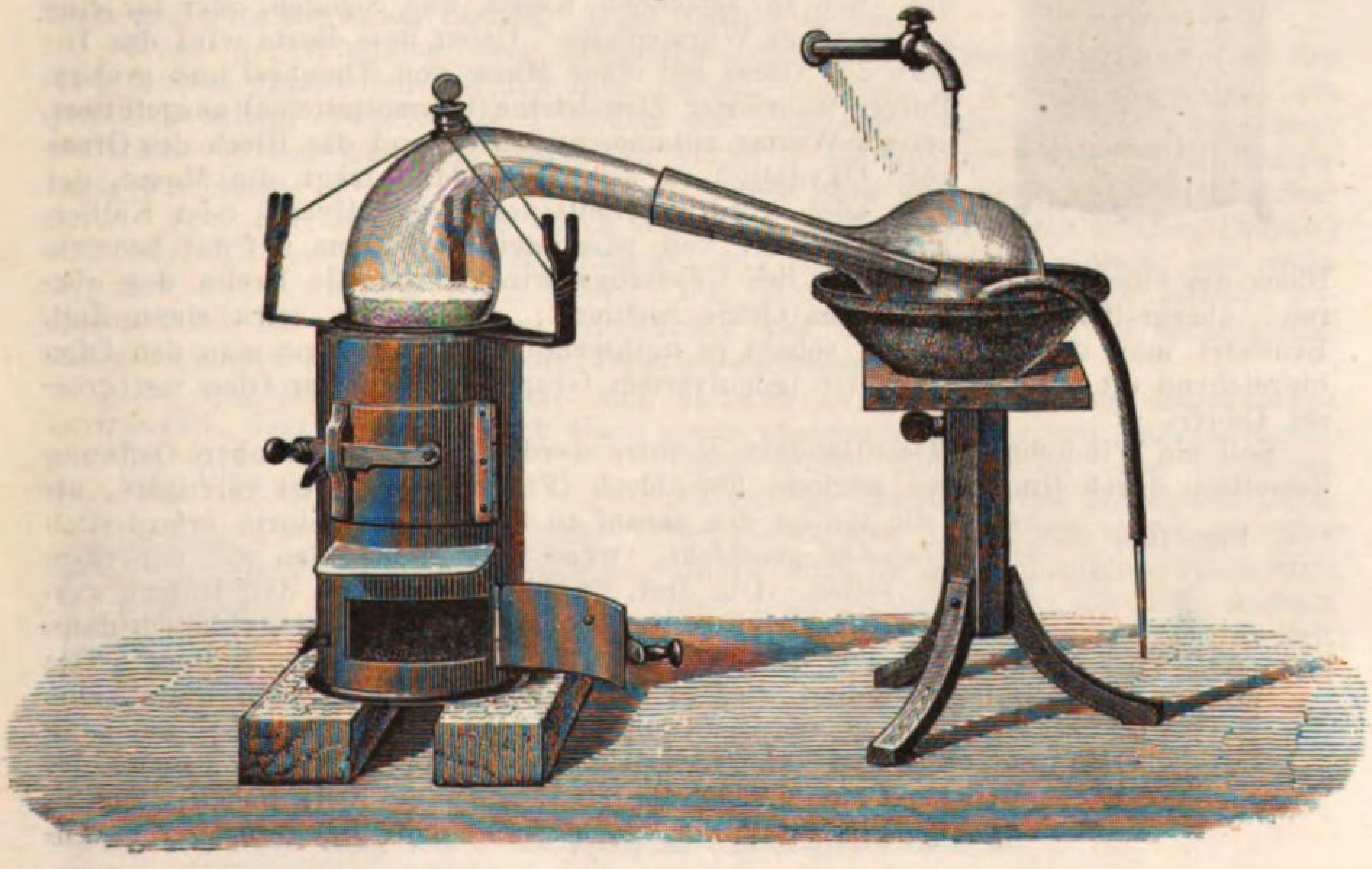
Der Salpeter muss rein, frei von Chloriden sein und er muss grob gepulvert und ausgetrocknet angewandt werden. Der als gereinigter Salpeter im Handel vorkommende Salpeter ist nie völlig frei von Chloriden, bei dessen Verwendung wird die Salpetersäure chlorhaltig, er muss deshalb vorher gereinigt werden (siehe salpetersaures Kali).

Am besten ist es, zur Destillation eine tubulirte Retorte zu nehmen, weil in diese sowohl der Salpeter, als die englische Schwefelsäure, resp. das Schwefelsäurehydrat, ohne Verunreinigung des Halses, nämlich durch den Tubulus eingebracht werden können. Beim Einschütten des Salpeters muss man das Stäuben verhüten.

Ist die Retorte nicht tubulirt, so reinigt man, nachdem der Salpeter eingeschüttet worden, den Hals derselben sorgfältig von etwa daran haftendem Salze, wozu man sich einer Federfahne bedient, die an einen Glasstab gebunden ist. Oder man schiebt, vor dem Einschütten des Salzes, eine, durch Aufrollen von Papier gebildete Röhre in den Hals der Retorte und verhindert so, dass das Salz mit dem Glase in Berührung kommt. Selbstverständlich wird das Papier herausgezogen, wenn das Salz eingeschüttet ist.

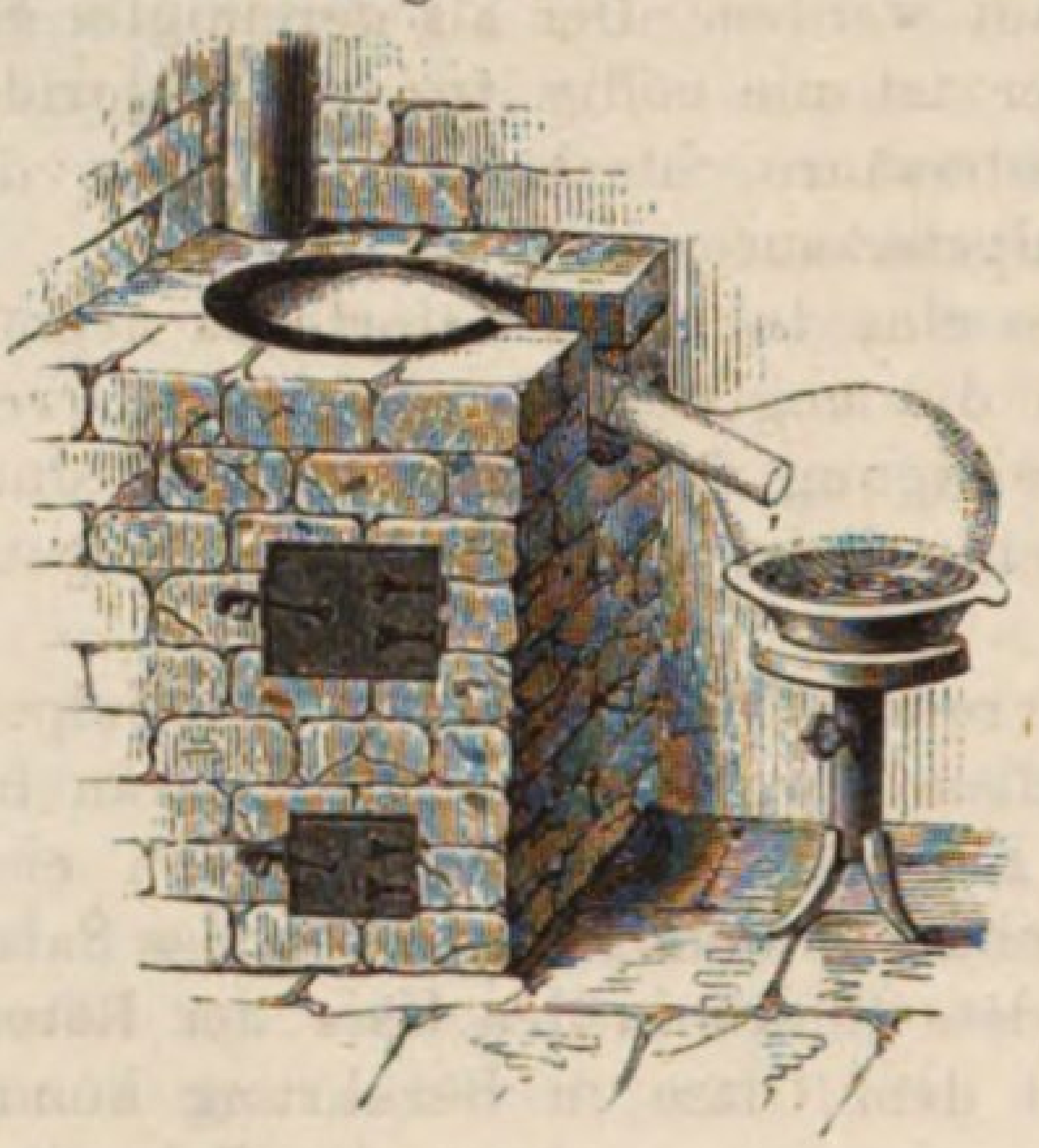
Die Schwefelsäure lässt man, wenn die Retorte keinen Tubulus hat, durch eine lange, bis in den Bauch der Retorte hinabreichende Glasröhre, auf die man einen Trichter steckt, zu dem Salpeter fliessen, nachdem man diesen, durch Rütteln der in geeigneter Lage gehaltenen Retorte, in den unteren Theil des Bauches gebracht hat. Bei dem Herausziehen der Röhre ist die Verunreinigung des Halses, durch die an der Mündung der Röhre haftende Säure, sorgfältig zu verhüten. Am sichersten vermeidet man die Verunreinigung dadurch, dass man in den Hals der Retorte, vor dem Eingiessen der Säure durch die erwähnte Röhre, eine weitere Röhre steckt,

Fig. 102.



die natürlich unten nicht mit der Beschickung der Retorte in Berührung kommen darf. Die Retorte muss so geräumig sein, dass sie von der Beschickung nur etwa zur Hälfte gefüllt wird.

Fig. 103.



Wenn die Retorte von nur mässiger Grösse ist, bewerkstelligt man die Destillation über dem directen Kohlenfeuer eines Windofens, etwa auf die Weise, wie es Fig. 102 (auf voriger Seite) zeigt; grössere Retorten werden in die Sandcapelle eingelegt, wie aus Fig. 103 ersichtlich [1]).

Als Vorlage wird ein trockner Kolben mit so weitem Halse genommen, dass der Hals der Retorte bis in die Mitte desselben hineintreten kann. Die heissen Tropfen der destillirenden Säure fallen dann nicht auf den Hals des Kolbens, erhitzen

[1]) Einen sehr empfehlenswerthen Windofen für das Laboratorium zeigt Fig. 104. Er ist aus Eisenblech, hat bei *a* die Thür zu seinem Aschenraume, bei *b* die Thür, durch welche das Heizmaterial (Holzkohle) eingetragen wird, in den Fällen der Verwendung des Ofens, wo es nicht von oben aufgeschüttet werden kann. Unter dieser Thür befindet sich der Rost, dessen Stäbe am besten dreiseitig sind und mit einer breiten Seite nach oben liegen. Bei *c* ist eine kleine Thü und dieser gegenüber noch eine gleiche vorhanden; beide verschliessen runde Oeffnungen, durch die ein Flintenlauf oder ein Porzellanrohr gesteckt und in dem Ofen erhitzt werden können (Seite 190); *dd* sind Träger für die auf den Ofen zu setzenden Kessel und Schalen, oder für eine aufzulegende Wärmeplatte. Ueber dem Roste wird das Innere des Ofens mit einer Masse von Thonbrei und grobem Pulver feuerfester Ziegelsteine (Chamottesteine) ausgefüttert, um die Wärme zusammenzuhalten und das Blech des Ofens vor Oxydation zu schützen. Man trägt die Masse, der man auch wohl zerschnittenes Werg (Heede) oder Kälberhaare zusetzt, von passender Consistenz auf das benetzte Blech des Ofens auf. Die Dicke des Ueberzugs wird durch die Breite des oberen, übergreifenden Randes des Ofens bestimmt; sie beträgt etwa einen Zoll. Erneuert man den Ueberzug, sobald es nothwendig, und schwärzt man den Ofen hinreichend oft mit Ofenschwärze (gepulvertem Graphit), so ist der Ofen von grosser Dauer.

Fig. 104.



Soll ein Windofen zu Destillationen benutzt werden, so wird die obere Oeffnung desselben durch Ringe aus starkem Eisenblech (Fig. 105) so weit verengert, als es für die Grösse der darauf zu bringenden Retorte erforderlich ist. Dasselbe geschieht, wenn Abdampfschalen auf denselben kommen sollen. Die drei, strahlenförmig von den Ringen ausgehenden Blechstreifen sind aufgenietet; die Ringe lassen dann zwischen sich und dem Ofen eine Spalte für den Luftzug. Des Luftzugs halber wird in jedem Falle, nämlich auch wenn keine Verengerung der Oeffnung des Ofens erforderlich ist, ein Ring aufgelegt und dann natürlich der grösste, vom Durchmesser des Ofens. Wenn die erwähnten Streifen ein Knie haben, wie es aus Fig. 102 ersichtlich ist, so kann man die Retorte, vom Tu-

Fig. 105.



diesen nicht. Durch auffliessendes Wasser kühlt man die Vorlage fortwährend.

bulus oder Halse ab, an den aufrechtstehenden Schenkel mittelst Bindfadens oder dünnen Drahtes befestigen und derselben so Halt geben. Nachdem die Retorte aufgelegt, eventuell befestigt ist und man die Vorlage angefügt hat, wird mit glühenden Kohlen langsam angeheizt. Die Regulirung des Feuers geschieht mit Leichtigkeit durch Oeffnen oder Schliessen der Aschenthür. Zu beachten ist, dass man die Ringe, wenn der Ofen glühende Kohlen enthält, nicht eher auflege, als bis man die Retorte oder Abdampfschale darauf bringt, weil sonst die heissen Ringe wie Sprengeisen wirken. Das Niveau der Flüssigkeit in der Retorte oder Schale soll nicht unter den Ring herabsinken; dadurch wird die Grösse des Ringes bestimmt. Die Sicherheit der Destillation über freiem Feuer wird, namentlich bei grösseren Retorten, erhöht, wenn man unter die Retorte ein Stück Drahtgewebe legt, das man, passend gross, aus alten, bei Siebmachern zu erhaltenden Siebböden schneidet. Auch den grösseren Abdampfschalen gewährt ein solches Drahtgewebe bedeutenden Schutz; ich lasse es deshalb stets anwenden. Erlenmeyer empfiehlt ausserdem, auf das Drahtnetz eine Schicht von fasrigen Asbest zu bringen.

Bei den Destillationen auf den Ringen des Windofens zeigt sich, in Folge davon, dass nur der untere Theil des Bauches der Retorte erhitzt wird, der Uebelstand, dass schon in der Wölbung der Retorte Verdichtung der Dämpfe stattfindet. Man sieht fortwährend Streifen verdichteter Flüssigkeit zurückfliessen, was natürlich die Destillation verlangsamt und was auch in anderer Hinsicht nachtheilig sein kann. Dieser Uebelstand lässt sich dadurch beseitigen, dass man auf die Ringe einen, die Retorte bedeckenden cylindrischen Hut von Eisenblech setzt, der seitlich einen Ausschnitt für den Retortenhals hat. Ueberzieht man diese Hüte — man hat sie von verschiedener Grösse — im Innern dünn mit Thonmasse (Beschlagmasse), so wirken sie noch besser. An beiden Seiten des Ausschnitts sind zweckmässig Häkchen vorhanden, um an denselben, mittelst eines dünnen, ausgeglühten, um den Hals der Retorte geschlungenen Drahtes die Retorte befestigen zu können. Der Verdichtung der Dämpfe in dem oberen Theile der Retorte wird übrigens auch dadurch vorgebeugt, dass man diesen Theil der Retorte mit Beschlag überzieht (Seite 127, Anmerkung). Es steht begreiflich nichts entgegen, die ganze Retorte, bis zum Halse, zu beschlagen; man destillirt aber aus ganz beschlagenen Retorten nicht gern, ausser in Fällen, wo es sein muss, weil man den Verlauf der Destillation nicht beobachten kann. Man könnte allerdings in dem Beschlage, an zwei gegenüberliegenden Stellen, kleine Fenster anbringen.

Wenn der Windofen zum Schmelzen oder Glühen dienen soll, so wird der Tiegel nicht unmittelbar auf den Rost gestellt, sondern er kommt auf einen, ein paar Zoll hohen, cylindrischen Untersatz von feuerfester Thonmasse, einen sogenannten Käse. Dieser Untersatz bringt den Tiegel in die Region der höchsten Temperatur des Ofens. — Für Schmelzungen, welche eine sehr hohe Temperatur erfordern, wird der Zug im Ofen durch Aufsetzen eines Schornsteins (Doms, Thurms) verstärkt. Dieser gleicht einem umgekehrten Trichter aus Eisenblech, mit etwa $4^1/_2$ Zoll weiter, 4 Fuss hoher Röhre. Der über den Rand des Ofens fassende conische Theil ist mit Thonmasse ausgefüttert und hat eine Thür, um Heizmaterial nachschütten zu können, ohne den Dom abzunehmen.

Der tragbare Windofen lässt sich dadurch in einen tragbaren Capellenofen umwandeln, dass man ihn durch einen genau passenden Aufsatz von starkem Eisenblech, *e*, Fig. 106, erhöht, und in diesen Aufsatz die ebenfalls von Eisenblech angefertigte Capelle *f*, Fig. 107, einhängt. Der untere Theil dieser Capelle muss einen kleinern Durchmesser haben, als jener Aufsatz hat, damit er von der Flamme umspielt werden kann. Die Capelle ruht mit einem breiten Rande auf dem Aufsatze auf, und es befinden sich in diesem Rande Oeffnungen *gg*, welche mit Schiebern verschlossen werden können. Durch diese regulirt man den Zug des Feuers. Bei kleineren Windöfen kann übrigens recht oft eine halbkugelförmige Schale von Eisenblech, die man auf den Ring des Ofens setzt, als Sandcapelle dienen.

Fig. 106.



Fig. 107.

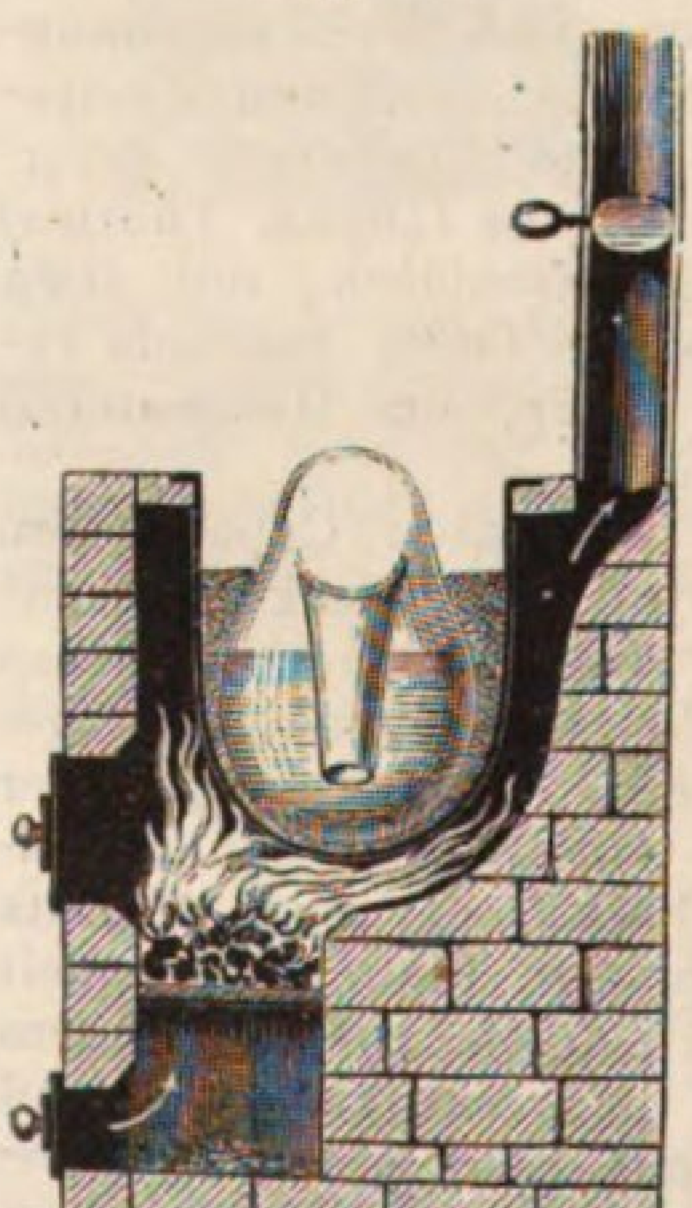


Der Inhalt der Retorte ist während der Destillation, welche bei gelindem Feuer vor sich geht, breiartig, und kaum zu Anfang derselben hat man Uebersteigen zu befürchten. Die Temperatur hält sich fast constant auf 130° C., erst gegen das Ende der Destillation erhöht sie sich etwas und es treten rothe Dämpfe auf, in Folge der Zersetzung von Salpetersäurehydrat. Die Destillation ist dann als beendet anzusehen. Auch beim Beginne der Destillation zeigen sich röthliche Dämpfe, selbst wenn der Salpeter vollkommen rein und die angewandte Schwefelsäure frei von schwefliger Säure ist; man meint, weil anfangs die Schwefelsäure noch nicht völlig vom Kali gebunden werde und der nicht gebundene Antheil zersetzend auf das Salpetersäurehydrat wirke. Enthält der Salpeter Chloride oder organische Substanzen (Staub, Schmutz), so ist die Entwicklung rother Dämpfe zu Anfang der Destillation stärker, eben so wenn die Schwefelsäure schweflige Säure enthält.

Die Destillation lässt sich zu Ende führen, ohne dass das in der Retorte zurückbleibende zweifach schwefelsaure Kali zum Schmelzen kommt, namentlich kann dies geschehen, wenn ein Drahtnetz unter der Retorte liegt. Man darf dann die Retorte mit dem Salze erkalten lassen. Meistens wird aber gegen das Ende der Destillation die Temperatur bis zum Schmelzen des Salzes gesteigert, wodurch eine geringe Mehrausbeute an Destillat erwächst, bei zu bedeutend erhöhter Temperatur das Destillat aber auch schwefelsäurehaltig werden kann. Das geschmolzene Salz darf man nicht in der Retorte erkalten lassen, weil es, beim Erkalten krystallisirend, die Retorte fast stets zersprengt. Man muss dann in die Retorte,

Wo Gas zu Gebote steht, tritt für Abdampfungen und Destillationen, welche eine nicht sehr hohe Temperatur erfordern, der Gasofen an die Stelle des Windofens. Er besteht aus einem Cylinder von Eisenblech, der oben zum Tragen von Schalen, Retorten, Kolben eingerichtet ist, wie es Fig. 83, Seite 315 zeigt. In diesem Cylinder befindet sich, einige Zolle von oben, ein hohler Kranz, mit kleinen Oeffnungen zum Ausströmen des Gases. Bevor das Gas in den Kranz tritt, mischt sich ihm Luft bei, wie in den Bunsen'schen Brennern.

Fig, 108.



In dem gemauerten Capellenofen, dessen Einrichtung und Feuerung die Durchschnittszeichnung Fig. 108 deutlich macht, ist die eingehängte Capelle von Gusseisen. Die Retorten kommen in die Capelle in Sand (in ein Sandbad) zu liegen, wobei sehr zu beachten, dass die unter der Retorte befindliche Sandschicht nicht zu dick sein darf. Je weniger dick die Sandschicht ist, welche die Retorte umgiebt, desto bequemer lässt sich destilliren, und desto weniger Heizmaterial ist erforderlich. Man kann daher mit Vortheil eine und dieselbe Capelle nur für Retorten von einer gewissen Grösse benutzen. Liegt eine kleine Retorte in einer grossen Capelle, in welchem Falle dieselbe von einer starken Sandschicht umgeben ist, so bedarf es wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Sandes eines lang anhaltenden Heizens, bis sie die erforderliche Temperatur erlangt, und hat sie diese endlich erlangt, so bildet der Sand ein so bedeutendes Wärmereservoir, dass eine, etwa nöthige, schnelle Erniedrigung der Temperatur weder durch Oeffnen der Heizthür, noch durch Herausnehmen des Heizmaterials zu erreichen ist. Es brauchte wohl kaum erwähnt zu werden, dass der gemauerte Capellenofen durch Holz, Torf, Steinkohlen, Braunkohlen eben so gut wie durch Holzkohlen geheizt werden kann.

nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, durch den Tubulus, mittelst eines Trichters, heisses Wasser giessen und zwar anfangs nur tropfenweise auf das noch flüssige Salz fallen lassen, und dies so lösen. Ist die Retorte nicht tubulirt, so lässt man das heisse Wasser mittelst einer Trichterröhre (Röhre mit aufgesetztem Trichter) durch den Hals hindurch zu dem Salze fliessen, mit derselben Vorsicht. Ist der Hals der nicht tubulirten Retorte weit genug und nicht zu dick im Glase, so kann man das geschmolzene Salz auf ein Metallblech oder eine Steinplatte ausgiessen, wobei man die Retorte mit einem trockenen, mehrfach zusammengelegten Handtuche am Halse fasst.

Wenn zur Zersetzung des Salpeters englische Schwefelsäure angewandt wird, so liefern 100 Salpeter 65 bis 66 hoch concentrirte Salpetersäure von etwa 93 Procent Gehalt an Salpetersäurehydrat. Wird Schwefelsäurehydrat genommen, so resultiren ohngefähr 63 Salpetersäure von etwa 98 Procent. Da die Färbung des Destillats vorzüglich durch die zu Anfang und zu Ende der Destillation auftretende Untersalpetersäure bedingt wird, so braucht man nur den Antheil des Destillats in einer besonderen Vorlage aufzufangen, welcher nach dem Verschwinden der rothen Dämpfe und vor dem Wiedererscheinen derselben übergeht, um ein nur sehr schwach gelblich gefärbtes Destillat zu erhalten.

Wie oben gesagt wurde, ist der als gereinigter Salpeter im Handel vorkommende Salpeter nie frei von Chloriden; er enthält stets etwas Chlorkalium oder Chlornatrium. Verwendet man solchen Salpeter ohne Weiteres zur Bereitung der hoch concentrirten Salpetersäure, so wird diese chlorhaltig und dadurch für manche Zwecke unbrauchbar. Da aber die, bei der Destillation dieses Salpeters mit Schwefelsäure auftretenden chlorhaltigen Producte, oder das Chlor selbst, in den rothen Dämpfen sich befinden, welche beim Beginne der Destillation auftreten, so ist es doch möglich, aus solchem, von Chloriden nicht freiem Salpeter, eine chlorfreie hoch concentrirte Salpetersäure darzustellen. Man hat nämlich nur nöthig, die Vorlage zu wechseln, wenn das Destillat nicht mehr chlorhaltig ist. Dies ist der Fall, sobald eine mit Wasser verdünnte Probe des Destillats nicht mehr durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt wird. Am besten ist es, drei Vorlagen zur Hand zu haben, nämlich zwei kleinere Interims-Vorlagen und die grössere für das chlorfreie Destillat. Die erste Interims-Vorlage vertauscht man gegen die zweite, nachdem die Entwicklung rother Dämpfe in der Retorte aufgehört hat; die zweite gegen die dritte, grösste Vorlage, wenn die angestellte Prüfung die gänzliche Abwesenheit von Chlor in dem Destillate gezeigt hat. Selbstverständlich verwendet man zur Prüfung nicht die Säure aus der Vorlage, sondern man fängt, nach abgenommener Vorlage, die aus dem Retortenhalse fallenden Tropfen in einem Probirglase auf, verdünnt sie mit Wasser und setzt die Silberlösung zu. Wird nur eine Interims-Vorlage benutzt, so bleibt die Säure, welche sich an und in dem Retortenhalse verdichtet hat, chlorhaltig, weil die Vorlage mit chlorhaltigen Dämpfen gefüllt ist.

Eine aus chloridhaltigem Salpeter, ohne Wechseln der Vorlage, oder bei verfrühtem Wechsel der Vorlage erhaltene, nicht chlorfreie Salpetersäure, kann dadurch von dem Chlor befreit werden, dass man sie in einer Retorte einige Zeit lang erwärmt. Die *Pharmacopoea borussica* hat dies Verfahren der Darstellung der reinen Salpetersäure aus chloridhaltigem

Salpeter vorgeschrieben. Auch ich muss es dem Verfahren der unmittelbaren Darstellung reiner Säure aus chloridhaltigem Salpeter vorziehen; es giebt sicherer eine reine Säure und mehr davon. Man halte die Temperatur auf nur etwa 70° R., was am bequemsten im Wasserbade geschehen kann. Es ist ebenfalls zweckmässig, die erste Vorlage gegen eine zweite zu vertauschen, nachdem die grösste Menge des Chlors übergegangen. Die übergehenden Tropfen werden geprüft. Man macht dem Verfahren den Vorwurf, dass es eine mit Bestandtheilen des Glases verunreinigte Salpetersäure liefere, wenn das Glas der Retorte nicht widerstandsfähig ist gegen die Einwirkung der Säure. Später wird auf das Verfahren zurückgekommen werden.

Da der Chilesalpeter des Handels (Natronsalpeter, salpetersaures Natron) weit billiger ist, als der Salpeter (Kalisalpeter, salpetersaures Kali), so drängt sich die Frage auf, ob es nicht zweckmässiger sei, denselben zur Darstellung der hoch concentrirten Salpetersäure zu benutzen. Die Frage muss verneint werden. Wie der Chilesalpeter in den Handel kommt, ist derselbe weit unreiner, als der Kalisalpeter; er enthält nicht unbedeutende Mengen von Chloriden, auch kleine Mengen von Jodverbindungen und er ist von organischen Substanzen schmutzig gefärbt. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser lässt sich derselbe lange nicht so leicht reinigen, als der Kalisalpeter, dessen Reinigung gar keine Schwierigkeiten macht. Ueberdies zeigt sich bei seiner Benutzung zur Darstellung der hoch concentrirten Salpetersäure, der Uebelstand, dass der Inhalt der Retorte stark schäumt und leicht übersteigt. Aus diesen Gründen wird er in den Laboratorien zur Bereitung der hoch concentrirten Salpetersäure nicht benutzt, aber er ist das Material für die Darstellung der concentrirten und verdünnten Salpetersäure des Handels (siehe unten).

Wird die hoch concentrirte Salpetersäure mit englischer Schwefelsäure gemischt, so entzieht ihm diese dasjenige Wasser, was neben dem Hydratwasser darin enthalten ist, und auch die Untersalpetersäure. Erhitzt man das Gemisch in einer Retorte, so destillirt indess doch nicht farbloses Salpetersäurehydrat über, selbst wenn die Temperatur so mässig hoch gehalten wird, als es die Destillation gestattet. Es zerfällt nämlich auch hier wieder etwas Salpetersäurehydrat; man erhält ein gelbliches Destillat, das aber reicher an Salpetersäurehydrat ist, als die angewandte hoch concentrirte Säure und nahezu das Hydrat sein kann. Millon empfiehlt, gleiche Volumina hoch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure anzuwenden; Pelouze lässt auf 1 Theil der ersteren, 5 Theile der letzteren nehmen. Pelouze giebt an, bei 150° C. gegen 90 Procent der angewandten Salpetersäure eines Destillats erhalten zu haben, das, mit einer neuen Menge Schwefelsäure destillirt, unverändert geblieben sei.

Zur Entfernung der Untersalpetersäure aus dem Destillate, von welcher ausser der gelben Farbe, auch der eigenthümliche Geruch abhängig ist, der sogenannte salpetrige Geruch, leitet man, nach Millon, durch dasselbe, im erwärmten Zustande, trocknes Kohlensäuregas, welches die Untersalpetersäure wegführt. Wäre es gegründet, dass, wie Smith angiebt, die Untersalpetersäure in der Salpetersäure bei etwa 77° C. durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Salpetersäure verwandelt wird, so verdiente Luft den Vorzug vor dem Kohlensäuregase, denn die Säure würde dann zugleich noch verstärkt.

Die hohe Temperatur, auf welche Smith die Säure erhitzt wissen will, lässt schon einen ungünstigen Erfolg erwarten, denn die Säure muss dabei zersetzt werden. So hat es sich auch in meinem Laboratorium gezeigt; man muss jedenfalls, sowohl bei Anwendung von Kohlensäure, als von Luft, hohe Temperatur vermeiden, nur mässig erwärmen oder gar nicht. Roscoe [1]) erhielt eine Säure von 99,5 bis 99,8 Proc. Gehalt an Hydrat, indem er durch das warme Destillat Kohlensäure oder Luft leitete. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass auf gleiche Weise auch aus der hoch concentrirten, der nicht mit Schwefelsäure rectificirten Säure, die Untersalpetersäure fortgeschafft werden kann. Die Untersalpetersäure durch Bleisuperoxyd zu beseitigen, wie es Pelouze angiebt, hat uns nicht gelingen wollen. Auch Bariumsuperoxyd (als Antozonid) ist ohne Erfolg versucht worden.

Das Salpetersäurehydrat, oder vielmehr die höchst concentrirte Salpetersäure, welche sich erhalten lässt, denn frei von jeder Spur überschüssigem Wassers wurde das Hydrat wohl noch nie dargestellt, ist eine höchst ätzende Flüssigkeit, farblos, wenn völlig frei von Untersalpetersäure. Das specif. Gewicht ist, nach Mitscherlich, bei 20° C. 1,54, nach Millon bei 15° C. 1,55; nach Pelouze 1,52. — Bei 40° C. wird es starr. — Der Siedepunkt liegt bei 86° C. — An der Luft raucht es stark, indem sein Dampf mit dem Wasserdampfe der Luft eine wässerige Säure bildet, die sich als Nebel, Bläschendampf oder Tröpfchendampf, niederschlägt, weil sie weniger flüchtig ist, als das Hydrat.

Im Sonnenlichte wird das Hydrat gelb oder gelber, indem es, wie durch Erhitzen, in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt, also zu untersalpetersäurehaltiger sehr concentrirter Salpetersäure wird. Wie schon früher gesagt, lässt es sich nicht destilliren, ohne theilweise zersetzt zu werden, es färbt sich dunkel und liefert ein gefärbtes Destillat; der Rückstand in der Retorte wird endlich wieder farblos, ist dann aber weit ärmer an Säurehydrat. Leitet man das Hydrat in Dampfgestalt durch eine zum Rothglühen erhitzte Porzellanröhre, so zerfällt es zum grössten Theile in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasserdampf, und ist die Röhre weissglühend, so treten als Zersetzungsproducte Stickstoffoxyd, Sauerstoff und Wasserdampf auf.

Versucht man, dem Hydrate das Hydratwasser zu entziehen, indem man es mit wasserfreier Phosphorsäure erwärmt, deren Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, ausserordentlich gross ist, so resultirt nicht wasserfreie Salpetersäure, sondern man erhält Untersalpetersäure und Sauerstoff. Dieselben Producte treten auf, und aus gleichem Grunde, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure erhitzt.

Mit den Eigenschaften des Salpetersäurehydrats stimmen im Allgemeinen die Eigenschaften der hoch concentrirten Salpetersäure überein, und um so mehr, je reicher an Hydrat diese ist. Sie ist gelblich gefärbt von Untersalpetersäure, wenn sie nicht von dieser befreit wurde; sie wird durch Licht und beim Erhitzen theilweise zersetzt, lässt sich nicht unverändert destilliren u. s. w. Das specifische Gewicht ist etwas geringer und der Siedepunkt liegt etwas höher.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, S. 211.

Durch Verdünnen der aus Salpeter, mittelst 2 Aeq. englischer Schwefelsäure erhaltenen, hoch concentrirten Salpetersäure mit Wasser, entstehen die sogenannte concentrirte und verdünnte Salpetersäure, welche weit häufiger als die hoch concentrirte Säure zur Anwendung kommen. Bei hinreichender Verdünnung verschwindet die gelbe Farbe, weil die Untersalpetersäure dabei Zersetzung erleidet; aber in der farblosen Säure ist immer noch etwas salpetrige Säure vorhanden, sie hat den salpetrigen Geruch und färbt Jodkaliumkleister blau (siehe unten: rothe rauchende Salpetersäure). Für die meisten Verwendungen ist dieser Rückhalt an salpetriger Säure nicht schädlich, muss er beseitigt werden, so geschieht dies am besten durch Destillation der Säure über Braunstein, zweifach chromsaures Kali oder Harnstoff. Der Braunstein und das chromsaure Kali wirken oxydirend auf die salpetrige Säure, der Harnstoff zersetzt sich mit der salpetrigen Säure zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff. Selbst Säuren, die nur auf etwa 1,45 specif. Gewicht verdünnt sind, können auf diese Weise von der Untersalpetersäure und salpetrigen Säure befreit werden, weil Salpetersäurehydrat, das bis zu diesem Punkte verdünnt ist, bei der Destillation nicht Zersetzung erleidet. Anhaltendes Erwärmen führt auch bei sehr verdünnter Säure nur schwierig zum Ziele.

Das specifische Gewicht der concentrirten und verdünnten Salpetersäuren ist um so kleiner, je weniger concentrirt, je stärker sie verdünnt sind. Aus der nebenstehenden, von Ure entworfenen Tabelle kann man ersehen, wie viel Salpetersäurehydrat und wasserfreie Salpetersäure in denselben bei verschiedenem specifischen Gewichte vorkommen, kann man das ersehen, was man die Concentration oder die Stärke derselben zu nennen pflegt.

Da die Salpetersäure, für ihre verschiedenartigen Verwendungen, von sehr verschiedener Concentration genommen werden muss, so giebt man für jeden Fall der Verwendung das specifische Gewicht an, welches die Säure haben soll, wenn es nicht genügt, zu sagen, die Säure solle verdünnt, mässig concentrirt, concentrirt, sehr concentrirt u. s. w. sein. Auch auf den Preiscouranten ist das specifische Gewicht der Säure bemerkt, denn bei gleicher Reinheit steht begreiflich im Allgemeinen der Preis im Verhältnisse zur Concentration. Ist die Dichte, die Concentration, in Graden des Baumé'schen Aräometers angegeben, so findet man aus der Seite 115 mitgetheilten Tabelle das entsprechende specifische Gewicht [1]). Säuren von resp. 41° B., 36° B., 33° B., 24° B. sind resp. Säuren von 1,4, 1,33, 1,3, 1,2 specifischem Gewicht. Die Säure von 1,2 specifischem Gewicht ist die sogenannte officinelle Säure, und die auch in den Laboratorien für gewöhnliche Zwecke am meisten benutzte Säure; sie enthält 32,1 Proc. Salpetersäurehydrat (entsprechend 27,5 Procenten wasserfreier Salpetersäure); die Preussische Pharmacopoe hat, statt derselben, die Säure von 1,18 specif. Gewicht eingeführt, welche 29,16 Procent Säurehydrat enthält (entsprechend 25 Procenten wasserfreier Säure).

[1]) Ich will hier Gelegenheit nehmen, einen Druckfehler auf Seite 112 zu berichtigen. Die zweite Formel für die Berechnung des specifischen Gewichts aus den Aräometergraden ist begreiflich, nicht: $\frac{144}{134 - g}$, sondern $\frac{144}{134 + g}$.

Tabelle
über den Procentgehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an Salpetersäurehydrat und wasserfreier Salpetersäure bei verschiedenem specifischen Gewichte.

Temperatur 16,5° C.

Specifisches Gewicht	Säurehydrat	Wasserfreie Säure.	Specifisches Gewicht	Säurehydrat	Wasserfreie Säure
1,500	93,0	79,7	1,295	46,4	39,8
1,498	92,0	78,9	1,289	45,5	39,0
1,496	91,1	78,1	1,283	44,7	38,3
1,494	90,2	77,3	1,276	43,7	37,5
1,491	89,2	76,5	1,270	42,8	36,7
1,488	88,3	75,7	1,264	41,9	35,9
1,485	87,4	74,9	1,258	40,9	35,1
1,482	86,4	74,1	1,252	40,0	34,3
1,479	85,5	73,3	1,246	39,1	33,5
1,476	84,6	72,5	1,240	38,1	32,7
1,473	83,6	71,7	1,234	37,2	31,9
1,470	82,7	70,9	1,228	36,3	31,1
1,467	81,8	70,1	1,221	35,3	30,3
1,464	80,9	69,3	1,215	34,4	29,5
1,460	79,9	68,5	1,208	33,5	28,7
1,457	79,0	67,7	1,202	32,5	27,9
1,453	78,0	66,9	1,196	31,6	27,1
1,450	77,1	66,1	1,189	30,7	26,3
1,446	76,2	65,3	1,183	29,7	25,5
1,442	75,2	64,5	1,177	28,8	24,7
1,439	74,4	63,8	1,171	27,9	23,9
1,435	73,5	63,0	1,165	26,9	23,1
1,431	72,6	62,2	1,159	26,0	22,3
1,427	71,6	61,4	1,153	25,1	21,5
1,423	70,7	60,6	1,146	24,1	20,7
1,419	69,8	59,8	1,140	23,2	19,9
1,415	68,8	59,0	1,134	22,3	19,1
1,411	67,9	58,2	1,129	21,3	18,3
1,406	66,9	57,4	1,123	20,4	17,5
1,402	66,0	56,6	1,117	19,5	16,7
1,398	65,1	55,8	1,111	18,5	15,9
1,394	64,1	55,0	1,105	17,6	15,1
1,388	63,2	54,2	1,099	16,7	14,3
1,383	62,3	53,4	1,093	15,7	13,5
1,378	61,3	52,6	1,088	14,8	12,7
1,373	60,4	51,8	1,082	13,9	11,9
1,368	59,6	51,1	1,076	13,1	11,2
1,363	58,6	50,2	1,071	12,1	10,4
1,358	57,6	49,4	1,065	11,2	9,6
1,353	56,7	48,6	1,059	10,2	8,8
1,348	55,9	47,9	1,054	9,3	8,0
1,343	54,8	47,0	1,048	8,4	7,2
1,338	53,9	46,2	1,043	7,5	6,4
1,332	53,0	45,4	1,037	6,5	5,6
1,327	52,0	44,6	1,032	5,6	4,8
1,322	51,1	43,8	1,027	4,7	4,0
1,316	50,1	43,0	1,021	3,7	3,2
1,311	49,2	42,2	1,016	2,8	2,4
1,306	48,3	41,4	1,011	1,9	1,6
1,300	47,1	40,4	1,005	0,9	0,8

Die Verdünnung einer concentrirten Säure auf einen bestimmten niederen Gehalt ist mit Hülfe der vorstehenden Tabelle leicht zu bewerkstelligen. Die Mengen der concentrirten und der verdünnten Säure sind nämlich, begreiflich, umgekehrt proportional ihrem Gehalte. Dividirt man daher den Procentgehalt der concentrirten Säure durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure, so zeigt der Quotient die Menge der verdünnten Säure an, welche aus 1 Theil concentrirter entstehen wird. Man habe z. B. eine Säure von 1,48 specif. Gewicht, also von 73,5 Proc. Gehalt an wasserfreier Säure, und wolle dieselbe durch Zusatz von Wasser in Säure von 1,2 specif. Gewicht, also von 27,5 Procent Säuregehalt, umwandeln, so giebt 1 Theil jener Säure 2,67 Theile dieser Säure, denn $\frac{73,5}{27,5} = 2,67$. Es sind daher 100 Theile jener Säure mit 167 Theilen Wasser zu vermischen. — Ist ein bestimmtes Gewicht der concentrirteren Säure zu verdünnen, so multiplicirt man das Gewicht mit dem Procentgehalte und dividirt das Product durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure; der Quotient ergiebt dann das Gewicht der verdünnten Säure. Sollen z. B. 330 Grm. Säure von 1,48 specif. Gewicht zu Säure von 1,2 specif. Gewicht verdünnt werden, so sind 552 Grm. Wasser zuzusetzen; denn $\frac{330 \,.\, 73,5}{27,5} = 882$ und $882 - 330 = 552$. — Soll, umgekehrt, ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus concentrirter bereitet werden, so erfährt man die zu nehmende Menge der letzteren, wenn man das Gewicht der verdünnten Säure mit ihrem Procentgehalte multiplicirt und das Product durch den Procentgehalt der concentrirten Säure dividirt. Sind z. B. 500 Grm. Säure von 1,2 specif. Gewicht aus Säure von 1,48 specif. Gewicht darzustellen; so hat man 187 Grm. der letzteren mit 313 Grm. Wasser zu vermischen; denn $\frac{500 \,.\, 27,5}{73,5} = 187$.

Für die gewöhnlichen Verwendungen der Salpetersäure reicht es immer aus, die Concentration derselben nach dem specifischen Gewichte anzugeben und zu bestimmen; muss die Concentration, der Gehalt, ganz genau ermittelt werden, so geschieht dies am besten durch das acidimetrische Verfahren, mittelst der Normal-Kalilösung oder Normal-Natronlösung (Seite 270). Nimmt man 5,4 Grm. der Säure zur Prüfung (z. B. 27 Grm. bis 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. pipettirt), so zeigt jedes verbrauchte CC. der acidimetrischen Flüssigkeit ein Procent wasserfreier Säure an. Nimmt man eine beliebige, mit Grammengewicht gewogene Menge der Säure zur Prüfung, so erfährt man die Grammen wasserfreier Säure in der genommenen Menge, wenn man die verbrauchten CC. der acidimetrischen Flüssigkeit mit 0,054 multiplicirt. Werden 6,3 Grm. der Säure zur Prüfung verwandt, oder wird 0,063 als Multiplicator benutzt, so erfährt man den Gehalt an Säurehydrat.

Da, wie gesagt, hoch concentrirte Salpetersäure in den Laboratorien weit seltener gebraucht wird, als weniger concentrirte, die mittelst englischer Schwefelsäure dargestellte, hoch concentrirte Säure deshalb gewöhnlich mit Wasser verdünnt werden muss, so drängt sich die Frage auf, ob es nicht zweckmässig sei, bei der Bereitung der Salpetersäure die Schwefelsäure mehr oder weniger verdünnt anzuwenden, um bei der Destillation

unmittelbar eine mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure zu erhalten. Die Frage muss verneint werden. Ganz abgesehen davon, dass die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure grössere Retorten beansprucht, ist die Verdünnung der Säure unzweckmässig, weil der Siedepunkt der weniger concentrirten Salpetersäure höher liegt, als der Siedepunkt der hoch concentrirten Säure und weil die Verdichtung der Dämpfe in der Vorlage, bei der Destillation, um so schwieriger wird, je mehr Wasserdampf die Dämpfe enthalten. Ueberdies begiebt man sich bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure des Vortheils, aus chloridhaltigem Salpeter eine chlorfreie Salpetersäure zu erhalten, durch Wechseln der Vorlage oder durch Erhitzen des Destillats (Seite 387). Es dauert nämlich, bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, sehr lange, ehe das Uebergehende frei von Chlor wird, und eben so muss verdünntere Salpetersäure weit anhaltender erhitzt werden, um aus ihr das Chlor auszutreiben; man muss eine beträchtliche Menge davon abdestilliren.

Wenn gereinigter Natronsalpeter für einen Preis zu haben ist, der die Bereitung von Salpetersäure aus demselben vortheilhaft macht, so erscheint es, nach Wittstein's Versuchen, rathsam, die Schwefelsäure verdünnt anzuwenden. Es ist oben (Seite 388) bemerkt worden, dass bei der Destillation hoch concentrirter Salpetersäure aus Natronsalpeter und 2 Aeq. englischer Schwefelsäure, der Retorteninhalt stark schäume und leicht übersteige. Nach Wittstein rührt dieser Uebelstand davon her, dass das zweifach schwefelsaure Natron Neigung hat, 2 Aeq. Krystallwasser aufzunehmen. Verdünnt man die Schwefelsäure mit $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser, so wird der Uebelstand beseitigt. $10^1/_2$ Natronsalpeter, 12 englische Schwefelsäure, 3 Wasser, geben 11 Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht.

Das Verhalten der Gemische von Salpetersäurehydrat und Wasser, also der concentrirten und verdünnten Salpetersäuren, bei der Destillation, ist, in Folge einer Beobachtung von Dalton, Gegenstand zahlreicher Versuche geworden. Dalton fand nämlich, dass alle Salpetersäuren, deren specifisches Gewicht grösser oder kleiner ist, als 1,42, die also stärker oder schwächer sind, bei der Destillation schliesslich diese Säure hinterlassen. Nur die Säure von 1,42 specif. Gew. hat, nach Dalton, einen constanten Siedepunkt, 123° C., und nur sie destillirt unverändert; die Siedepunkte der concentrirteren sowohl als der verdünnteren Säuren liegen niedriger und steigen bei der Destillation fortwährend, bis die Säure von 1,42 specif. Gewicht in der Retorte entstanden ist. Concentrirtere und verdünntere Säuren verwandeln sich also bei der Destillation in die Säure von 1,42 specif. Gewicht, die ersteren, indem sie als Destillat noch concentrirtere Säure, die letzteren, indem sie als Destillat noch verdünntere Säure geben.

Constanter Siedepunkt einer Flüssigkeit galt früher als Beweis, dass die Flüssigkeit kein Gemenge, sondern eine chemische Verbindung sei. Die Säure von 1,42 specifischem Gewicht enthält 40 Wasser auf 60 wasserfreie Säure, oder 30 Wasser auf 70 Salpetersäurehydrat, was 4 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. wasserfreier Säure, oder 3 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Hydrat beträgt; sie wurde deshalb für die Verbindung $HO,NO_5 + 3$ aq. genommen, auch wohl als ein besonderes Hydrat, von der Formel: $4\,HO, NO_5$ betrachtet. Beide Formeln entsprechen einem basischen Kupfer-

oxydsalze, dem Graham die Formel: $CuO, NO_5 + CuO$ giebt, das man aber auch als $4\ CuO, NO_5$ betrachten kann.

Die Versuche anderer Chemiker haben zwar Dalton's Resultate im Allgemeinen bestätigt, aber doch erkennen lassen, dass der Siedepunkt und das specifische Gewicht, also die Concentration derjenigen Säure, welche bei der Destillation concentrirterer oder verdünnterer Säure zurückbleibt, nicht so constant sind, als es Dalton angegeben. Auffallend ist dies nicht, wenn man berücksichtigt, dass der Siedepunkt jeder Flüssigkeit, bei gleichem Barometerstande etwas beeinflusst wird von der Form und Beschaffenheit der Kochgefässe und von anderen Umständen. So siedet bekanntlich eine Flüssigkeit in Glasgefässen bei etwas höherer Temperatur und weniger leicht als in Metallgefässen, oder als in Glasgefässen über Metalldraht (Platindraht). Millon [1]) fand den Siedepunkt der zurückbleibenden Säure bei 125° bis 128° C. liegend; Smith [2]) bei 121° C. Nach Smith hat die zurückbleibende Säure, mag sie aus concentrirterer oder verdünnterer erhalten sein, das von Dalton gefundene specifische Gewicht, nämlich das specifische Gewicht 1,424 bis 1,421 [3]), aber Millon konnte verdünnte Säure nur auf das specifische Gewicht 1,405 (bei 20° C.) bringen, und zwar nur unter besonderen Umständen. Auch Wackenroder erhielt bei der Destillation einer verdünnten Säure, als Rückstand eine Säure von nur 1,412 specif. Gewicht. Millon nahm daher, ausser Dalton's Verbindung, noch die Verbindung: $HO, NO_5 + 3\frac{1}{2}$ aq. an, und hielt auch den bei der Destillation einer grossen Menge concentrirter Salpetersäure, bei 125° C. übergehenden geringen Antheil Säure von 1,484 specif. Gewicht für eine Verbindung, nämlich für $HO, NO_5 +$ aq. Von der letzteren redet auch Graham, ohne dass er sagt, auf welche Weise er sie erhalten.

Neuerlichst ist nun von Roscoe [4]) dargethan worden, dass Constanz des Siedepunktes einer Flüssigkeit durchaus nicht immer beweist, sie sei eine chemische Verbindung, dass es vielmehr auch für jedes Gemenge zweier flüchtigen Flüssigkeiten eine Temperatur giebt, wobei es unverändert verdampft. Der constante Siedepunkt, auf welchen Gemische von Salpetersäurehydrat und Wasser bei der Destillation kommen, ist nicht dadurch bedingt, dass sich eine chemische Verbindung von Säure und Wasser gebildet hat, sondern der Siedepunkt wird dann constant, wenn Säurehydrat und Wasser auf das Verhältniss gekommen sind, wobei das Gemisch unverändert verdampft. Der Siedepunkt hängt also nicht von der Zusammensetzung der zurückbleibenden Säure ab, sondern, umgekehrt, die Zusammensetzung der zurückbleibenden Säure ist abhängig von der Höhe des Siedepunkts unter den betreffenden Umständen, also zunächst von dem Drucke, unter welchem die Destillation erfolgt.

Nach den Versuchen von Roscoe verwandelt sich jedes Gemisch von Salpetersäurehydrat und Wasser beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdrucke in eine Säure von 68 Proc. Gehalt an Salpetersäurehydrat. Diese Säure ist daher weder die Verbindung: $HO, NO_5 + 3$ aq., welche 70 Proc.

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 349.

2) Pharmaceut. Centralblatt, 1848, S. 203.

3) In der angezogenen Abhandlung im Pharmaceut. Centralblatte steht zwar Seite 205 die Zahl 1,412, aber aus der Schlussfolgerung ergiebt sich, dass es die Zahl 1,421 sein muss; also ein Druckfehler.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 203.

Hydrat verlangt, noch die Verbindung: $HO, NO_5 + 4$ aq., welche 63,6 Procent Hydrat fordert; sie ist eben nur ein Gemenge. Bei dem Barometerstande von 735mm liegt der Siedepunkt dieser Säure bei 120,5° C., und bei 15,5° C. hat sie das specifische Gewicht 1,414.

Als Roscoe die Destillation der Salpetersäure unter 150mm Druck ausführte, enthielt die rückständige Säure nur 67,6 Proc. Hydrat; bei 70mm Druck, wo der Siedepunkt zwischen 65 bis 70° C. lag, wurde eine Säure von 66,7 Proc. Gehalt an Hydrat erhalten. Dagegen erhob sich bei der Destillation unter erhöhtem Drucke der Gehalt an Hydrat über 68 Procent.

Wird durch Gemenge von Salpetersäurehydrat und Wasser, worin 64 bis 68 Proc. des ersteren enthalten sind, trockne Luft geleitet, so bleibt als Rückstand eine Säure, deren Gehalt verschieden ist nach der Temperatur, bei welcher die Luft durchgeleitet wurde, die reicher an Säure ist, wenn die Temperatur eine höhere war. Bei 100° C. resultirt eine Säure von 66,2 Proc. Gehalt an Hydrat; bei 60° C. ist der Gehalt 64,5 Proc., bei gewöhnlicher Temperatur 64 Procent. Es giebt also für jedes Gemisch eine gewisse Temperatur, bei welcher Hydrat und Wasser daraus in demselben Verhältnisse verdampfen, wie sie in dem Gemische vorkommen; für 66,2 procentige Säure ist diese Temperatur 100° C., für Säure von 64,5 Proc. ist sie 60° C., für Säure von 64 Proc. Gehalt an Hydrat ist sie die gewöhnliche Temperatur.

Wenn man Salpeter mit soviel englischer Schwefelsäure, oder Schwefelsäurehydrat, in einer Retorte durch Destillation zersetzt, dass auf 1 Aeq. Salpeter 1 Aeq. der Säure kommt, wenn man auf 2 Thle. Salpeter 1 Theil Schwefelsäure anwendet, so destillirt, wie S. 379 erläutert wurde, nur die Hälfte der Salpetersäure des Salpeters als Hydrat, oder hoch concentrirte Säure über, die andere Hälfte zerfällt in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Ohngeachtet nämlich bei dem fraglichen Verhältnisse zwischen Salpeter und Schwefelsäure, die letztere nur ausreicht, um mit dem Kali des Salpeters neutrales schwefelsaures Kali zu geben, so entsteht anfangs doch zweifach schwefelsaures Kali und ein Theil des Salpeters bleibt unzersetzt. Dieser Theil des Salpeters wird erst durch das zweifach schwefelsaure Kali zerlegt, nachdem das entstandene Salpetersäurehydrat abdestillirt ist und diese Zerlegung erfolgt nur bei einer Temperatur, bei welcher Salpetersäurehydrat nicht mehr bestehen kann. Es lassen sich daher, wie a. a. O. erläutert, bei der Destillation des Gemenges aus gleichen Aequivalenten Salpeter und Schwefelsäurehydrat zwei Perioden der Zersetzung unterscheiden:

1. KaO, NO_5 / KaO, NO_5 / HO, SO_3 / HO, SO_3 geben: HO, NO_5 / KaO, NO_5 / $\begin{cases} KaO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{cases}$

2. KaO, NO_5 / $\begin{cases} KaO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{cases}$ geben: NO_4 und O und HO / KaO, SO_3 / KaO, SO_3.

Wechselt man bei der Destillation die Vorlage nicht, nachdem das in der ersten Periode entstandene Salpetersäurehydrat überdestillirt ist, so wird die in der zweiten Periode auftretende Untersalpetersäure von dem übergegangenen Hydrate aufgenommen und es entsteht eine tief gelbrothe Säure, welche den Namen rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) führt, und welche für einige wenige Zwecke Anwendung erleidet.

Die Darstellung dieser rothen rauchenden Säure macht keine Schwierigkeiten; man operirt im Allgemeinen wie bei der Darstellung der hoch concentrirten Salpetersäure (Seite 383). So lange das Hydrat, oder richtiger die hoch concentrirte Säure übergeht, erhält sich die Temperatur auf ohngefähr 123° C., dann muss man die Temperatur steigern und nun für möglichst vollständige Absorption des braunrothen Untersalpetersäuredampfs durch die übergegangene Säure Sorge tragen, indem man die Vorlage tüchtig kühlt und sie häufig dreht, um den flüssigen Inhalt über die Glaswand zu verbreiten. Die Destillation ist beendet, wenn die Entwicklung der braunrothen Dämpfe aufhört; der Rückstand ist neutrales schwefelsaures Kali, das nicht schmilzt, deshalb in der Retorte erkalten darf.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist eine höchst ätzende Flüssigkeit, welche schon bei gelindem Erwärmen reichlich Untersalpetersäuredampf ausgiebt. Sehr interessant ist ihr Verhalten gegen Wasser. Mischt man der Säure nach und nach Wasser zu, so färbt sie sich erst grün, dann blau und schliesslich entsteht eine farblose Flüssigkeit. Dabei treten rothe Dämpfe auf, und zwar um so mehr, je weniger kalt das Wasser und die Säure sind und je weniger man die beim Vermischen eintretende Temperaturerhöhung mässigt. Um diese Farbenveränderung zu verstehen, muss man sich erinnern, dass Untersalpetersäure durch eine geringe Menge von Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure (Hydrat?) zerlegt wird und dass die salpetrige Säure, deren nicht zu verdünnte Lösung blau ist, mit mehr Wasser eine farblose Lösung giebt und durch Wasser in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxydgas zerfällt, wenn die Temperatur nicht sehr niedrig gehalten wird. So lange sich daher, nach Zusatz von Wasser zu der gelbrothen Säure, neben der entstandenen salpetrigen Säure noch Untersalpetersäure in der Flüssigkeit befindet, muss die Farbe derselben grün sein, nämlich die Farbe des Gemisches der blauen Lösung von salpetriger Säure (Hydrat?) und der gelben Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Salpetersäure. Ist auf fernerem Zusatz von Wasser alle Untersalpetersäure zerlegt, so hat die Flüssigkeit die rein blaue Farbe einer nicht zu verdünnten Lösung von salpetriger Säure in Salpetersäure. Bei weiterem Zusatz von Wasser verliert sich die blaue Farbe mehr und mehr, bis zur Farblosigkeit, theils durch die Verdünnung, theils weil die salpetrige Säure zersetzt wird. Es wäre irrig zu glauben, dass die zur Farblosigkeit verdünnte Säure nur eine Lösung von Salpetersäurehydrat sei; sie enthält stets salpetrige Säure (oder Salpetrigsäurehydrat), die nur durch sehr anhaltendes Erhitzen zu entfernen oder zu zerlegen ist. Dann erst ist die Salpetersäure geruchlos und färbt sie Jodkaliumkleister nicht mehr blau, während sie vorher den sogenannten salpetrigen Geruch hat und auf Jodkaliumkleister sehr stark reagirt (Seite 370). Die rothen Dämpfe, welche bei dem Vermischen der rothen Säure mit Wasser auftreten, sind theils der Untersalpetersäuredampf und

Salpetrigsäuredampf, die in Folge eintretender Erhitzung entweichen, theils rühren sie davon her, dass das entweichende Stickstoffoxydgas mit dem Sauerstoff der Luft rothen Untersalpetersäuredampf bildet.

Wenn man nicht der rothen rauchenden Säure das Wasser nach und nach zumischt, sondern, umgekehrt, die rothe rauchende Säure nach und nach zu dem Wasser giebt, so müssen sich, begreiflich, die besprochenen Farbenveränderungen in umgekehrter Reihenfolge zeigen. Es entsteht anfangs eine völlig farblose Flüssigkeit, und zwar ohne Entwicklung von Stickstoffoxyd, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird, dann färbt sich die Flüssigkeit prächtig blau und schliesslich grün. Die Beständigkeit der salpetrigen Säure in einer Salpetersäure von gewisser Concentration, hat darin ihren Grund, dass Stickstoffoxyd mit Salpetersäure von einer gewissen Concentration salpetrige Säure bildet.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die rothe rauchende Salpetersäure ein farbloses Gemisch, indem die Verbindungen von Schwefelsäurehydrat und Untersalpetersäure oder salpetriger Säure entstehen, von denen bei der Schwefelsäure die Rede sein wird.

Wird zur Bereitung der rothen rauchenden Säure Vitriolöl (rauchende Schwefelsäure), anstatt der englischen Schwefelsäure genommen, so resultirt das Präparat reicher an Untersalpetersäure, also dunkler gefärbt, weil die wasserfreie Säure des Vitriolöls einen entsprechenden Antheil Salpetersäure wasserfrei aus dem Salpeter abscheidet, die wasserfreie Salpetersäure aber sogleich in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Auch wenn das Vitriolöl in solcher Menge angewandt wird, dass auf 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäure kommen, wird daher rothe Säure erhalten.

Soll für besondere Zwecke ein an Untersalpetersäure sehr reiches Präparat dargestellt werden, so giebt es dazu verschiedene Wege. Man entfernt z. B., bei der Bereitung der rothen Säure auf die oben beschriebene Weise, einen Theil des Salpetersäurehydrats aus der Vorlage, nachdem die erste Periode der Destillation beendet ist, oder man leitet noch Untersalpetersäure, die durch Erhitzen von Salpetersäure und Stärkemehl zu erhalten ist (Seite 315) in das Präparat, oder man mischt dem Salpeter etwas Stärkemehl zu, um bei der Destillation die Entwicklung von Untersalpetersäure zu veranlassen. Brunner empfiehlt, 100 Salpeter, 3,5 Stärkemehl und 100 Schwefelsäure zu nehmen. Da hier gleich anfangs Untersalpetersäure auftritt, ehe noch Salpetersäurehydrat übergegangen ist, so muss man für sehr starke Abkühlung der Vorlage, am besten durch Schnee oder Eis, Sorge tragen. Das so erhaltene Destillat ist meistens nicht rothgelb, sondern grünlich gefärbt.

Aus der Eigenschaft der Untersalpetersäure, beim Zusammentreffen mit Wasser mehr oder weniger verdünnte farblose Salpetersäure zu geben, erklären sich die älteren Methoden der Darstellung der Salpetersäure, so wie auch einige neueren, zur fabrikmässigen Bereitung der Säure in Vorschlag gebrachten Methoden. Die Salpetersäure war in sehr früher Zeit bekannt; schon der arabische Chemiker Geber oder Dschafar (wahrscheinlich im neunten Jahrhundert) stellte durch Destillation eines Gemenges von Salpeter, cyprischem Vitriol (schwefelsaurem Kupferoxyd) und Alaun (schwefelsaurer Kali-Thonerde), bei Rothglühhitze, die *aqua dissolutiva* dar. Diese ist Salpetersäure. In dem Gemenge entstehen, durch

Umsetzung, salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaure Thonerde; anfangs destillirt das Krystallwasser aus den Salzen über, dann folgt wässrige Salpetersäure und bei gesteigerter Temperatur, wo Salpetersäurehydrat nicht bestehen kann, treten rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, gemengt mit Sauerstoffgas, auf, welche von der Flüssigkeit in der Vorlage in Salpetersäure verwandelt werden. In späteren Zeiten dienten calcinirter Eisenvitriol, arsenige Säure, Thon, Vitriolöl zur Zersetzung des Salpeters. Fehlte es in den Gemischen an Wasser, so wurde Wasser in die Vorlage gegeben, um, wie man sagte, die rothen Dämpfe zu verdichten. Die Säure der älteren Zeiten war meist eine stark gefärbte Säure. An die Stelle des Namens *aqua dissolutiva* traten nach und nach die Namen *aqua fortis*, Scheidewasser, *spiritus nitri acidus*, *acidum nitri*, welchem letzteren das deutsche Wort Salpetersäure entspricht.

Seitdem die englische Schwefelsäure fabrikmässig für billigen Preis dargestellt wird, dient diese auch zur Darstellung der Salpetersäure für den Handel. Das Material ist Chilesalpeter (Natronsalpeter), weil dieser, selbst wenn er gereinigt zur Verwendung kommt, doch nur etwa halb so theuer ist, als der Kalisalpeter und weil er, in Folge davon, dass das Aequivalent des Natrons kleiner ist, als das des Kalis, in gleichem Gewichte mehr Salpetersäure enthält, als der Kalisalpeter, gleiche Reinheit vorausgesetzt. $4\frac{1}{2}$ Natronsalpeter liefern eben so viel Salpetersäure als 5 Kalisalpeter.

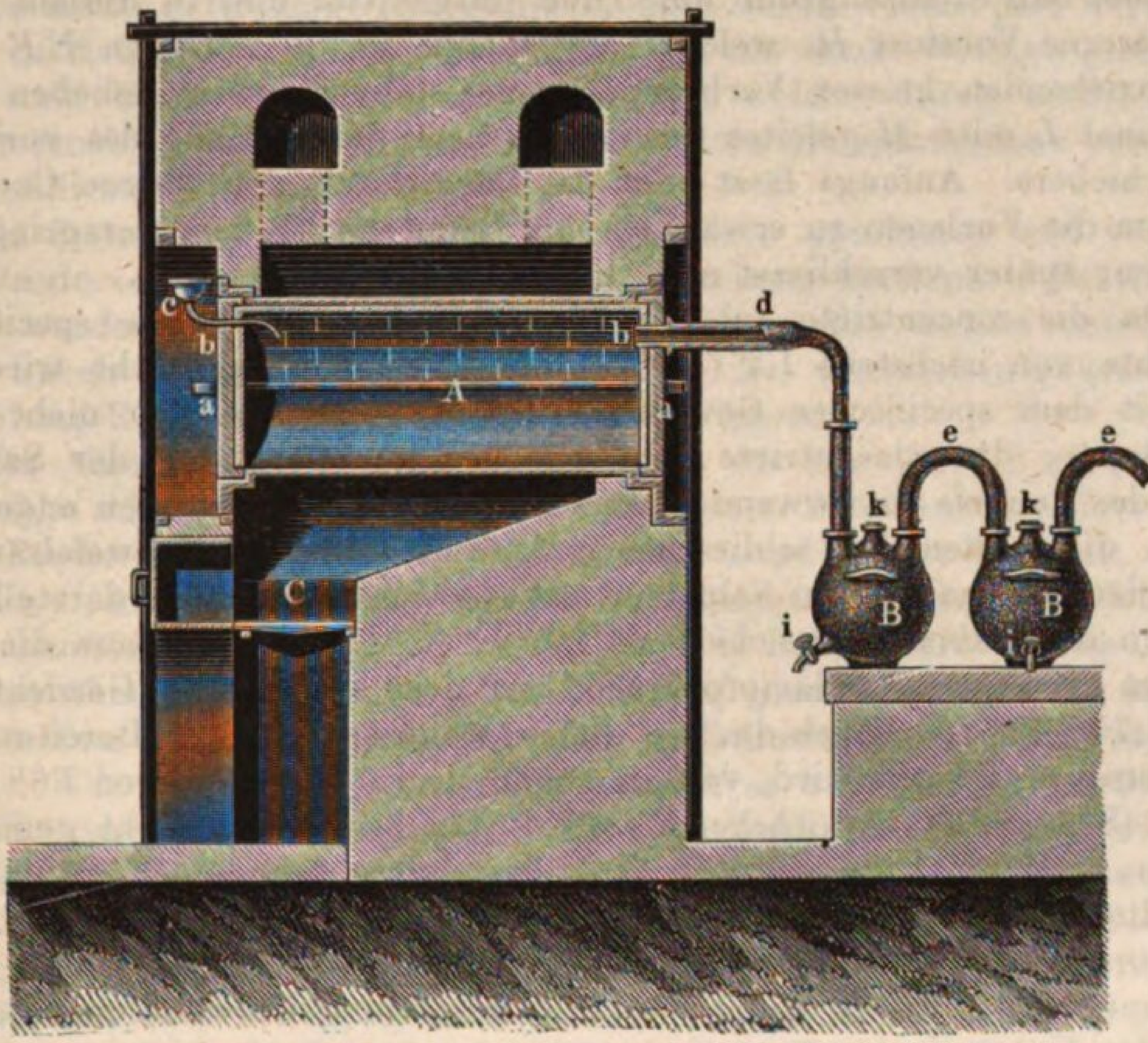
Am vortheilhaftesten lässt sich die Salpetersäure in den Sodafabriken darstellen. In diesen Fabriken wird die Schwefelsäure in grossartiger Menge für den Sodaprocess bereitet. Die gewonnene Säure braucht für die Fabrikation der Salpetersäure nicht auf die Concentration gebracht zu werden, mit welcher sie in den Handel kommt. Für die Schwefelsäurefabrikation bedürfen die Sodafabriken selbst eine bedeutende Menge von Salpetersäure. Der Rückstand von der Zersetzung des Natronsalpeters durch Schwefelsäure ist Material für den Sodaprocess. Die Reinigung des rohen Natronsalpeters, des Chilesalpeters, ist in den Fabriken ohne erheblichen Kostenaufwand zu ermöglichen, weil das unreine, aus der Mutterlauge zu erhaltende Salz bei der Bereitung von Aetznatron Verwendung findet. In keinem anderen Etablissement sind die Verhältnisse der Salpetersäurefabrikation so günstig, wie in den Sodafabriken.

Die Zersetzung des Natronsalpeters geschieht entweder in gusseisernen Cylindern oder in gusseisernen Destillirblasen. Fig. 109 veranschaulicht einen Cylinder-Apparat [1]). Die Cylinder *A* liegen zu zweien nebeneinander über einer Feuerung *C*. Sie haben ihrer ganzen Länge nach im Innern zwei hervorstehende Rippen, welche die Träger eines Gewölbes aus gut gebrannten Steinen bilden, womit die obere Hälfte der Cylinder ausgekleidet ist, um sie gegen die Wirkung der Säuredämpfe zu schützen. Während der Operation sind die Cylinder durch gusseiserne, mit einer Backsteinlage bekleidete Scheiben *a* geschlossen. Als Kitt zum Dichten der Scheiben dient ein Gemenge aus plastischem Thon und gepulvertem gebrannten Thon. Es versteht sich von selbst, dass die hintere Scheibe erst eingesetzt wird, nachdem die Cylinder mit Salpeter beschickt sind. In dieser Scheibe ist bei *b* eine Oeffnung vorhanden für den bleiernen Trich-

1) Nach Schwarzenberg in Bolley's chemischer Technologie.

ter *c*, durch welchen man die Schwefelsäure einfliessen lässt. Die Oeffnung *b* in der anderen Scheibe dient zur Aufnahme des Ableitungsrohrs *d*, das die Dämpfe in den Condensations-Apparat leitet. Dieser besteht aus

Fig. 109.



hart gebrannten thönernen Ballons *BB*, welche durch Röhren *cc* mit einander in Verbindung stehen. Durch die Tubulatur *k* kann Wasser, oder verdünnte Säure, in die Ballons eingegossen, durch den Hahn *i* die Säure abgelassen werden.

Fig. 110 veranschaulicht den jetzt üblicheren Blasen-Apparat. Der gusseiserne blasenförmige Kessel *C* ist so über der Feuerung eingemauert, dass er überall, auch am oberen Theile, von der Feuerluft umspielt wer-

Fig. 110.



den kann. Nachdem der Salpeter in denselben gegeben und die Schwefelsäure eingegossen ist, wird der gusseiserne Deckel mit Thonbrei und Gyps auflutirt und dann der mit Asche ausgefütterte Plattenverschluss *nn* aufgesetzt. Zum Schutze des Halses der Blase gegen die Säuredämpfe ist in demselben ein Steinzeugrohr mit Thon festgekittet und in diesem steckt der gläserne Vorstoss *D*, welcher die Dämpfe in die Vorlagen *EE* leitet. Die abziehenden heissen Verbrennungsgase, können nach Belieben durch den Canal *L* oder *M* geleitet werden, je nach der Stellung des vorhandenen Schiebers. Anfangs lässt man die Gase durch den oberen Canal gehen, um die Vorlagen zu erwärmen und dadurch vor dem Zerspringen zu schützen; später verschliesst man diesen Canal.

Da die concentrirte rohe Salpetersäure nur mit einem specifischen Gewichte von höchstens 1,4 (41° B.) in den Handel gebracht wird, oft nur mit dem specifischen Gewichte 1,333 (36° B.), es also nicht erforderlich ist, die concentrirte Schwefelsäure zur Bereitung der Salpetersäure des Handels zu verwenden, so lassen sich, wie schon oben angedeutet wurde, die Kosten der schliesslichen Concentration der Schwefelsäure da vermeiden, wo man neben Salpetersäure zugleich diese Säure darstellt, wie eben in den Fabriken, welche Soda fabriciren. Man nimmt dann die Säure aus den bleiernen Verdampfpfannen, mit dem specifischen Gewichte von etwa 1,75 (62° B.). Auch da, wo die Schwefelsäure für die Bereitung von Salpetersäure gekauft wird, verdünnt man sie in der Regel von 66° B. auf 62° B (Seite 393). Schwächer als 60° B. (1,71) darf sie nicht genommen werden, weil sonst die eisernen Destillirapparate sehr leiden. Auch sprechen die a. a. O. mitgetheilten Gründe gegen die Anwendung verdünnterer Säure und überdies ist es erforderlich, in die Vorlagen Wasser, resp. verdünnte Salpetersäure zu geben, zur Verdichtung, Umwandlung, der auftretenden Untersalpetersäure.

Die Menge der Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des Natronsalpeters in den verschiedenen Fabriken genommen wird, ist verschieden und richtet sich danach, ob man trachten muss, mit möglichst wenig Schwefelsäure den Zweck zu erreichen, um als Rückstand möglichst neutrales schwefelsaures Natron zu erhalten. In den Sodafabriken hat man diese Rücksicht nicht nöthig, da resultirendes saures Sulfat, beim Calciniren mit Kochsalz zu neutralem Sulfat wird. Manche Fabrikanten nehmen auf 100 Natronsalpeter 80 Schwefelsäure von 60 bis 62° B., andere 130 Säure von dieser Concentration. Man findet auch angegeben, auf 100 Natronsalpeter 65 Schwefelsäure von 66° B., verdünnt durch Wasser auf 62 bis 63° B., und auf 100 Natronsalpeter 115 Schwefelsäure von 66° B., was annähernd ebenfalls den obigen Verhältnissen entspricht.

100 Natronsalpeter sollten der Rechnung nach 134 Salpetersäure von 36° B. liefern, in der Praxis werden 127 bis 130 erhalten. Es ist klar, dass die Reinheit des Products vorzüglich mit von der Reinheit des angewandten Salzes abhängt, aber die Säure der ersten Vorlage muss immer unrein sein, da diese Vorlage gleichsam die Rolle einer Waschflasche oder eines Zwischengefässes spielt, die übergerissenen Theile und etwa übergegangene Schwefelsäure zum grösseren Theile zurückhält. Auch Eisenchlorid, in Folge des Gehalts des Salpeters an Chloriden entstanden, kann sich hier finden. Die Säure der späteren Vorlagen ist weit reiner und wenn sich diese Vorlagen während der Destillation hinreichend erwärmen,

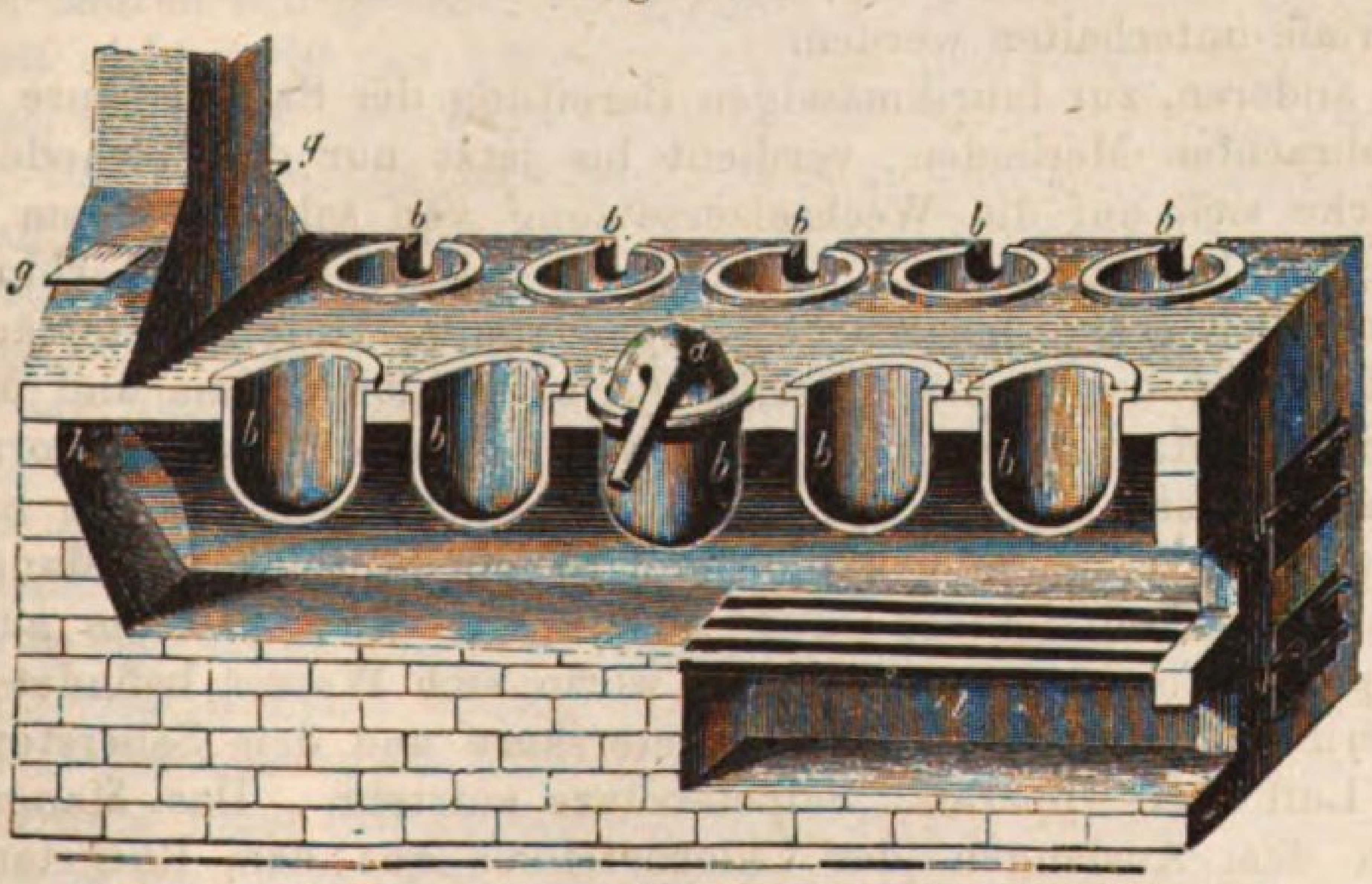
so kann ihr Inhalt ziemlich frei von Chlor sein, weil dies dann in die Säure der letzten Vorlagen übergeht. Wird zur Zersetzung des Salpeters nur soviel Schwefelsäure genommen, dass neutrales Sulfat zurückbleibt, so bedarf es begreiflich einer grösseren Anzahl von Vorlagen, um sicher die dann reichlich auftretende Untersalpetersäure durch Wasser oder verdünnte Säure in Salpetersäure zu verwandeln. In die letzte Vorlage giebt man dann wohl Coaks oder Stücken Bimsstein, welche durch auffliessendes Wasser feucht erhalten werden, während unten die entstandene verdünnte Säure abfliesst.

Zu finden, auf welche Weise die erhaltenen unreineren und verdünnteren Producte sich verwenden lassen, wird keinem denkenden Fabrikanten schwer werden. Es hängt dies zum Theil davon ab, welche andere Präparate neben Salpetersäure fabricirt werden. Die verdünnten Säuren kommen in der Regel anstatt Wasser in die Vorlagen.

Um eine reinere und farblosere Säure für den Handel zu erhalten, wird nicht selten die Operation des sogenannten Bleichens mit dem erhaltenen Producte vorgenommen. Man erhitzt nämlich das Product, um es von den Chlorverbindungen und der Untersalpetersäure zu befreien. Die entweichenden Dämpfe werden condensirt, die daraus resultirende unreine Säure zweckmässig verwendet. Das Erhitzen geschieht entweder in grossen Retorten, am zweckmässigsten aber in Ballons aus Steinzeug im Wasserbade. Die Ballons, welche mit Abzugsröhren versehen sind, stehen in einem Kasten in Wasser, dessen Temperatur durch Dampf erhöht wird.

Reinere concentrirte Salpetersäure für den Handel wird in chemischen Fabriken auch wohl aus Glas, aus Retorten, destillirt. Die Sandbad-Capellen für die Retorten liegen dann in einer Reihe oder in zwei Reihen nebeneinander, und werden gemeinschaftlich durch eine Feuerung geheizt. Fig. 111 zeigt einen Capellenofen für zwei Reihen von Capellen. Man

Fig. 111.

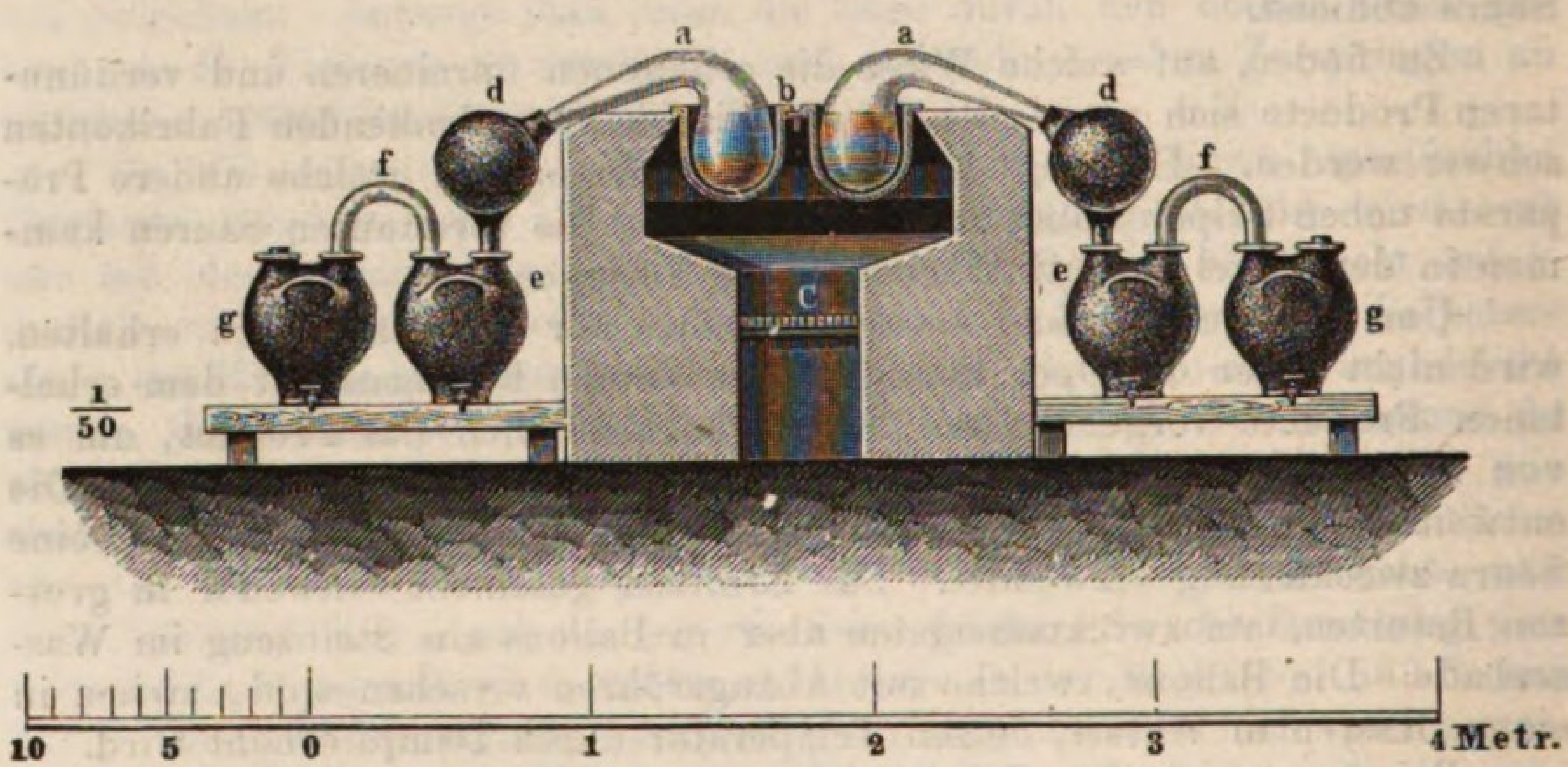


nennt einen solchen Ofen einen Galeerenofen, weil die Hälse der Retorten zu beiden Seiten hervorragen, wie die Ruder einer Galeere. Die gläsernen Vorlagen werden sehr geräumig genommen, weil Abkühlung derselben durch Wasser meist nicht stattfindet. Deshalb wird auch die Schwe-

felsäure concentrirt angewandt. Durch Wechseln der Vorlage kann man selbst aus chloridhaltigem Salpeter reine Salpetersäure erhalten. In die zweiten Vorlagen giebt man dann gewöhnlich soviel Wasser, dass das Destillat die Concentration erhält, welche es haben soll.

Anstatt der gläsernen Vorlagen benutzt man, nach **Schwarzenberg**, hier und da Ballons aus Steinzeug, wie es aus Fig. 112 ersichtlich.

Fig. 112.



Das Sandbad kann durch einen Lehmbeschlag der Retorten ersetzt werden. Die Retorten ruhen dann auf einem Untersatze von feuerfestem Stein, und werden so vom Feuer umspielt. Die Zahl der durch eine Feuerung zu erhitzenden Retorten darf in diesem Falle höchstens vier betragen; das Feuer muss sehr vorsichtig, am besten mit einem nicht flammenden Heizmateriale unterhalten werden.

Von anderen, zur fabrikmässigen Bereitung der Salpetersäure in Vorschlag gebrachten Methoden, verdient bis jetzt nur die Methode Beachtung, welche sich auf die Wechselzersetzung von salpetersaurem Natron und Manganchlorür gründet. Ein Gemenge dieser beiden Verbindungen beginnt nämlich schon bei 230° C. Salpetersäure, Untersalpetersäure und Sauerstoff auszugeben und schliesslich bleiben Chlornatrium und Manganoxyd zurück. Man kann sagen, es findet Umsetzung zu Chlornatrium und salpetersaurem Manganoxydul statt; letzteres entlässt die Salpetersäure, theils zersetzt, und zugleich wird ein Antheil des Manganoxyduls in ein sauerstoffreicheres Oxyd verwandelt. Man lässt die auftretenden Dämpfe in Condensatoren treten, worin sich Wasser befindet, durch dessen Vermittlung aus der Untersalpetersäure und dem Sauerstoff (auch aus der Luft des Apparats) Salpetersäure entsteht. Das Manganoxyd, was nach dem Auslaugen des Chlornatriums aus dem Rückstande zurückbleibt, ist reich genug an Sauerstoff, um zur Entwicklung von Chlor aus Salzsäure zu dienen. Auf die Verwendbarkeit des Oxyds zu diesem Zwecke gründet sich die Methode; sie ist nämlich mit der Fabrikation von Chlorkalk verbunden und das Manganchlorür von der Entwicklung des Chlors ist das Material zur Zersetzung des salpetersauren Natrons.

Kuhlmann[1]), welcher die Zersetzung in thönernen Röhren ausführte, erhielt aus 100 Natronsalpeter 125 bis 126 Salpetersäure von 35° B., also nahezu so viel, wie nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten wird. Auch bei sorgfältigster Regulirung der Temperatur war es nicht möglich, Mangansuperoxyd in dem Rückstande zu erhalten, es resultirte stets eine Verbindung von Superoxyd und Oxydul oder Oxyd. Kuhlmann drückt deshalb den Vorgang wie folgt aus: 5 Mn Cl und 5 (NaO, NO_5) geben: 2 MnO + 3 Mn O_2 (oder 2 Mn_2O_3 + Mn O_2) und 5 Na Cl und 5 NO_4 und 2 O.

Aus der rohen concentrirten Salpetersäure des Handels lässt sich durch passend ausgeführte fractionirte Destillation reine Salpetersäure darstellen und dieser Weg der Darstellung der reinen Säure verdient in der Regel den Vorzug vor allen anderen Wegen. Man giebt zu der rohen Säure, in die Retorte, ein wenig Salpeter, um vorhandene Schwefelsäure zu binden und hält bei der Destillation die Temperatur so lange sehr mässig hoch, als das Destillat noch auf Chlor reagirt. Dann, nach gewechselter Vorlage, destillirt man, bei lebhaftem Feuer, bis nur noch wenig Säure in der Retorte übrig ist.

Die Erklärung des Vorganges findet sich wesentlich schon Seite 387. Es geht bei der Destillation anfangs chlorhaltige Säure über, auch das Jod, wenn dies in der rohen Säure vorkommt. Die Vorlage wird zum erstenmale gegen eine andere vertauscht, sobald der Dampf in der Retorte farblos geworden ist, zum zweitenmale, wenn Silberlösung in einer verdünnten Probe der übergehenden Säure nicht mehr Trübung von Chlorsilber hervorbringt (a. a. O.) Wie viel von der rohen Säure abdestillirt werden muss, ehe das Destillat chlorfrei wird, hängt begreiflich von dem Betrage des Gehalts an Chlor in der rohen Säure ab, aber auch von der Concentration der Säure. Je concentrirter die Säure, desto schneller wird sie chlorfrei; Säuren von geringerem specifischen Gewichte als 1,4 oder 1,38 lassen sich nicht mehr mit Vortheil zur Bereitung reiner Säure, auf diesem Wege, benutzen. Im Allgemeinen wird man $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ abdestilliren müssen. Das chlorhaltige Destillat verwendet man zu Zwecken, wo der Gehalt an Chlor nicht schadet, oder giebt es zu roher Säure. Der in der Retorte zurückbleibende Rückstand kann Jodsäure enthalten.

Früher stellte man aus der rohen Säure des Handels die reine Säure dadurch dar, dass man sie mit Wasser bis zum specifischen Gewichte 1,3 oder 1,24 verdünnte, durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor daraus fällte und die von dem abgelagerten Chlorsilber klar abgegossene Säure über ein wenig reinen Salpeter destillirte. Jetzt wird dieser Weg der Reinigung der rohen Säure nur noch ausnahmsweise befolgt. Es mag bemerkt werden, dass man bei Befolgung desselben nicht nöthig hat, eine Lösung des reinen Silbersalzes anzuwenden, dass die kupferhaltige Lösung einer Silbermünze in Salpetersäure genügt. Die Ansicht, man brauche die Säure nicht von dem Chlorsilber zu trennen, könne dies darin lassen, hat sich als irrig erwiesen; Chlorsilber wird durch kochende Salpetersäure zersetzt. Verdünnung der Säure ist durchaus erforderlich, concentrirte Säure lässt sich auf diesem Wege nicht reinigen. Wegen der

[1]) Chem. Centralbl. 1863, S. 365. Dingl. Polyt. Journ. Bd. CLXVI, S. 195.

Verdünnung muss die Vorlage durch auffliessendes Wasser fortwährend gut gekühlt werden. Der Röhren-Kühlapparat wäre hier ganz an seinem Platze, wenn nicht die Verbindung desselben mit der Retorte ein Lutum erforderte; es giebt aber, soviel mir bekannt, kein Lutum, was dienen könnte, was nämlich nicht von den Säuredämpfen angegriffen würde.

Ueber die Prüfung der rohen Salpetersäure des Handels auf vorkommende Verunreinigungen und den Betrag derselben, so wie über die Prüfung der reinen Säure auf völlige Reinheit, mag das Folgende gesagt werden. Völlige Farblosigkeit der concentrirten rohen Säure beweist schon das Nichtvorhandensein irgend erheblicher Mengen solcher Verbindungen resp. Verunreinigungen, welche der Säure Färbung ertheilen. Mehr oder weniger tiefe gelbe Farbe deutet auf Chlorverbindungen oder Untersalpetersäure, bräunliche Färbung auf freies Jod. Rührt die gelbe Färbung von Untersalpetersäure her, so verschwindet sie beim Verdünnen der Säure mit Wasser; die von Jod veranlasste bräunliche Färbung erhält sich. Schüttelt man die verdünnte Säure in einem Glasröhrchen mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, so nimmt dieser vorhandenes Jod auf und färbt sich röthlich oder roth. — Chlor wird in der verdünnten Säure durch salpetersaures Silberoxyd erkannt, wie schon oft angeführt; es entsteht, je nach der Menge des Chlors, ein weisser käsiger Niederschlag, oder eine Trübung; sind nicht mehr als Spuren von Chlor vorhanden, so wird die Säure nur opalisirend. — Schwefelsäure giebt sich durch einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zu erkennen, den Chlorbarium in der verdünnten Säure hervorbringt. Es ist für diese Prüfung starke Verdünnung erforderlich, weil in concentrirterer Säure durch das Reagens eine krystallinische Ausscheidung von salpetersaurem Baryt erfolgt, die sich indess auf Zusatz von Wasser löst, mit Zurücklassung des schwefelsauren Baryts, wenn Schwefelsäure vorhanden. Ob die Schwefelsäure frei (als Hydrat) vorhanden ist, oder, wenigstens theilweis, von dem schwefelsauren Kali oder schwefelsauren Natron herrührt, die bei der Destillation durch Ueberspritzen in das Destillat gekommen sind, lässt sich durch Verdampfen der Salpetersäure in einem Uhrglase erkennen. Die Schwefelsäure-Salze blieben dabei zurück. Ein hier bleibender Rückstand kann aber auch von salpetersaurem Natron herrühren, das betrügerische Fabrikanten der Säure zusetzen, um das specifische Gewicht zu erhöhen; der Rückstand ist dann, begreiflich, bedeutender. — Eisengehalt der Säure, gewöhnlich durch übergegangenes Eisenchlorid in die Säure gelangend, wird durch blaue Färbung angezeigt, welche Blutlaugensalz in der verdünnten, zweckmässig zuvor mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak theilweis neutralisirten Säure hervorbringt. — Zur Prüfung auf Jodsäure, die in der Salpetersäure vorkommen kann, theils weil Chlorjod, wenn es bei der Bereitung der Salpetersäure aus Chilesalpeter auftritt, in den Vorlagen unter Bildung von Jodsäure zersetzt wird, theils weil Jod durch Salpetersäure zu Jodsäure oxydirt wird, verdünnt man die Salpetersäure und setzt man ihr tropfenweis, sehr vorsichtig eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure hinzu. Die schweflige Säure macht Jod aus der Jodsäure frei; in Folge davon färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und giebt dann Jod an Schwefelkohlenstoff ab. Jeder Ueberschuss an schwefliger Säure wirkt wieder entfärbend, durch Bildung von Jodwasserstoffsäure,

deshalb vorsichtige Anwendung des Reagens. Die Wirkung eines Ueberschusses desselben lässt sich übrigens durch eine Spur rother rauchender Salpetersäure aufheben. Stein empfiehlt, die verdünnte Säure zur Prüfung auf Jodsäure, mit Zinn zu digeriren und dann mit Schwefelkohlenstoff zu schütteln. Destillirt man jodsäurehaltige Salpetersäure, die frei ist von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure, so bleibt die Jodsäure im Rückstande und ist in diesem dann leicht zu erkennen. — Enthält die Salpetersäure Untersalpetersäure oder salpetrige Säure, so färbt sie verdünnten Jodkaliumkleister blau. Dieselbe Wirkung auf den Jodkaliumkleister haben aber auch Chlor (die Chlorverbindungen, welche in der Säure vorkommen können) und Jodsäure. Eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali, die bekanntlich eine rothe Farbe hat, wird durch Untersalpetersäure und salpetrige Säure entfärbt.

Wie sich vollkommen reine Salpetersäure verhalten muss, ergiebt sich aus dem Vorstehenden. Sie muss farblos sein, beim Verdampfen keinen Anflug eines Rückstandes hinterlassen, weder durch Chlorbarium noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt werden. Die Prüfung mit nur einigen Tropfen der Säure anzustellen, ist unpassend, man nehme 10 bis 20 Grmm. Völlig farblose Säure kann salpetrige Säure enthalten; sie hat dann den salpetrigen Geruch und färbt verdünnten Jodkaliumkleister blau. Für die meisten Verwendungen schadet ein Rückhalt an salpetriger Säure nicht allein nicht, sondern nützt vielmehr (siehe unten); wie er zu entfernen, ist Seite 390 angegeben.

Die Salpetersäure ist eins der wichtigsten chemischen Agentien. Sie ist zunächst ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel auf nassem Wege, da sie einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Körper sehr leicht abgiebt. Wie viel Sauerstoff sie abgiebt, ist abhängig von der Natur der oxydirbaren Körper, der Concentration der Säure und der Temperatur. In den meisten Fällen werden 3 Aequivalente ihres Sauerstoffs zur Oxydation verwandt, so dass sie also zu Stickstoffoxyd (NO_2) desoxydirt wird. Da Stickstoffoxydgas an der Luft rothe Dämpfe bildet, indem es sich mit dem Sauerstoffe der Luft unmittelbar zu Untersalpetersäure vereinigt, so ist das Auftreten rother Dämpfe, bei Einwirkung von Salpetersäure auf andere Körper, das gewöhnliche Zeichen stattfindender Oxydation. Man pflegt zu sagen, die Oxydation erfolge unter Entwicklung rother salpetriger Dämpfe, dies ist, nach dem Gesagten, nicht richtig, sie erfolgt unter Entwicklung eines farblosen Gases, das erst in der Luft rothen Dampf bildet. Bei Benutzung der Säure als Oxydationsmittel ist zu beachten, dass die Säure von über 1,41 specifischem Gewichte beim Erhitzen stärkere Säure ausgiebt, also schwächer wird, dass man also bei Anwendung solcher concentrirter Säure zu starkes Erhitzen zu vermeiden habe.

Bei weitem die Mehrzahl der Metalle wird von Salpetersäure oxydirt, und, wenn die entstehenden Oxyde mit der Säure ein lösliches Salz geben, zu Salpetersäure-Salzen aufgelöst. Uebergiesst man z. B. Kupfer mit Salpetersäure, so entsteht eine blaue Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd. Im Allgemeinen wirken die Metalle um so kräftiger auf die Säure, je concentrirter diese ist, aber nicht immer. Während z. B. Kupfer, Quecksilber, Zink, Wismuth, die concentrirte Säure mit Heftigkeit zersetzen und

gelöst werden, wirken Blei und Silber auf solche Säure nicht, wohl aber auf verdünntere Säure. Die Ursache ist, dass die Salpetersäure-Salze der Oxyde jener Metalle in concentrirter Salpetersäure leicht löslich sind, während die Salpetersäure-Salze der Oxyde dieser Metalle von concentrirter Salpetersäure nicht gelöst werden, wohl aber von dem Wasser einer verdünnten Säure. Uebergiesst man Blei mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht augenblicklich auf dem Metalle eine dünne, fest aufsitzende Schicht von salpetersaurem Bleioxyd, welche die fernere Wechselwirkung zwischen Säure und Metalle hindert. Ein Zusatz von Wasser, das die Schicht des Salzes auflöst, bringt Säure und Metall wieder in Berührung mit einander und es erfolgt dann vollständige Oxydation und Lösung. Man muss berücksichtigen, dass, wenn ein Metall von einer Säure gelöst wird, — wie man zu sagen pflegt, — nicht die Säure das Lösungsmittel ist, sondern dass die Säure nur die Entstehung von in Wasser löslichen Verbindungen (löslicher Salze) veranlasst, welche sich in dem Wasser lösen, womit die Säure verdünnt ist. In manchen Fällen hat aber die schwächere Wirkung einer concentrirten Säure einen anderen Grund. Eisen z. B. wirkt auf sehr concentrirte Säure nicht ein, es wird darin passiv, wie man sagt; auch nach Zusatz von Wasser erfolgt dann keine Einwirkung, berührt man nun aber das Eisen mit einem elektronegativen Metalle, z. B. mit Platin, so verliert es den passiven Zustand.

Von welchem Einflusse das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von salpetriger Säure in der Salpetersäure, bei Oxydationen ist, davon wird unten geredet werden.

Wenn die Oxyde, welche bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entstehen, mit der Säure kein Salz, oder lösliches Salz, bilden, so bleiben sie natürlich ungelöst. So wird Antimon durch Salpetersäure nur oxydirt, nicht gelöst; auch Zinn wird nur oxydirt, nicht gelöst, ausser wenn die Säure verdünnt ist und Erhöhung der Temperatur sorgfältigst vermieden wird. Man erkennt, dass diejenigen Metalle nicht gelöst, sondern nur oxydirt werden können, welche durch Salpetersäure in Oxyde von saurem Charakter verwandelt werden, vorausgesetzt, dass die entstehenden Metallsäuren nicht löslich sind in dem Wasser der Säure. Wolfram wird durch Salpetersäure zu Wolframsäure, die unlöslich ist.

Diejenigen Metalle, deren Vereinigungsstreben zu Sauerstoff sehr gering ist, die sogenannten sehr edlen Metalle, wie Gold und Platin, wirken gar nicht auf Salpetersäure, bleiben in Salpetersäure ganz unverändert. Hierauf gründet sich die Scheidung des Goldes vom Silber durch Salpetersäure, wovon die Säure den Namen Scheidewasser erhalten hat. Silber wird von Salpetersäure sehr leicht oxydirt und gelöst, Gold wird nicht im mindesten angegriffen. Soll das Silber aus einem Gemische, einer Legirung, von Gold und Silber durch Salpetersäure vollständig gelöst werden, so darf das Gold nicht in zu grosser Menge vorhanden sein, weil sonst das Silber so von dem Golde umhüllt wird, dass die Säure nicht einwirkt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Silber mindestens das Doppelte des Goldes betragen muss (siehe Gold).

Auch manche der nichtmetallischen Elemente, nicht allein Metalle, werden durch Salpetersäure oxydirt, das heisst, auch manche der nichtmetallischen Elemente entziehen der Salpetersäure Sauerstoff. Schwefel wird durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Selen

zu seleniger Säure, Jod zu Jodsäure, Phosphor zu Phosphorsäure. Da alle diese Säuren löslich in Wasser sind, so entstehen Lösungen. Die Oxydation des Phosphors durch concentrirte Salpetersäure ist so energisch, dass Entzündung und Explosion stattfinden kann. Giesst man concentrirte Salpetersäure auf rothglühende Kohlen, so bewirkt sie glänzende Verbrennung derselben.

Die niederen Oxydationsstufen der Elemente werden durch Salpetersäure in höhere, meist die höchsten umgewandelt. Schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure werden zu Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure; Eisenoxydul, Zinnoxydul zu Eisenoxyd und Zinnoxyd.

Auf die anorganischen Verbindungen oxydirbarer Elemente wirkt im Allgemeinen die Salpetersäure wie auf die Elemente selbst. Schwefelmetalle z. B. werden zu Schwefelsäure-Salzen oxydirt.

Erhöht sich bei der Einwirkung mancher Metalle auf Salpetersäure die Temperatur sehr bedeutend, so kann theilweise vollständige Desoxydation der Säure stattfinden, so dass neben Stickstoffoxydgase auch Stickstoffgas auftritt. Im entgegengesetzten Falle, nämlich bei der Einwirkung mancher Metalle auf kalte Salpetersäure, kann die Oxydation und Lösung ohne Gasentwicklung erfolgen, z. B. bei Silber und Palladium. Entweder giebt dann die Salpetersäure weniger als 3 Aeq. Sauerstoff zur Oxydation ab, oder das Stickstoffoxyd wird sogleich zur Bildung von salpetriger Säure verwandt.

In einem anderen Falle geht das Gelöstwerden von Metallen durch Salpetersäure ebenfalls ohne Entwicklung von Gas vor sich, aber aus einem ganz anderen Grunde. Bringt man nämlich Metalle, welche sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas lösen, welche hierbei also auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt werden, z. B. Zink, in kalte mässig starke Salpetersäure, so findet die Oxydation des Metalls gleichzeitig durch Sauerstoff aus Wasser und aus Salpetersäure statt, so geben Salpetersäure und Wasser, beide, Sauerstoff an das Metall ab, und zwar in solchem Verhältnisse, dass der Wasserstoff aus dem zersetzten Wasser und der Stickstoff aus der zersetzten Salpetersäure mit einander Ammoniak bilden. Dies Ammoniak vereinigt sich mit einem Theile des Salpetersäurehydrats zu salpetersaurem Ammon; die entstandene Lösung enthält salpetersaures Zinkoxyd und salpetersaures Ammon. Wahrscheinlich erfolgt die Oxydation des Metalls zunächst durch Zersetzung von Wasser; der dadurch freigewordene Wasserstoff verwandelt im *statu nascendi* den Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak, unter Mitwirkung des Metalls, das den Sauerstoff aus der Salpetersäure aufnimmt (3 H und 5 Zn und NO_5 geben H_3N und 5 ZnO). Der Process ist von grosser Wichtigkeit, es ist nämlich möglich, durch denselben den Stickstoff der Salpetersäure vollständig in Ammoniak überzuführen; man braucht nur zu verhindern, dass die Salpetersäure von dem Zinkoxyde und dem Ammoniak gebunden wird, braucht nur zu verhindern, dass salpetersaures Zinkoxyd und salpetersaures Ammon entstehen, was durch Zugeben von Schwefelsäure leicht zu erreichen ist. Eine Lösung, erhalten durch Einwirkung von Zink auf ein verdünntes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, enthält nur schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Ammon. Aus sehr verdünnter Salpetersäure entwickelt Zink Stickstoffoxydulgas, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Stickstoffoxyd (NO_2 und H geben: NO und HO).

Die Erfahrung hat gezeigt, dass gefärbte Salpetersäure, also Salpeter-

säure, welche Untersalpetersäure oder salpetrige Säure enthält, in vielen Fällen weit kräftiger oxydirend wirkt, als vollkommen reine Salpetersäure. Nach Millon[1]) üben die meisten Metalle auf völlig reine verdünnte Salpetersäure in der Kälte gar keine Wirkung aus, aber das Vorhandensein einer höchst geringen Menge von salpetriger Säure, oder das Hineinleiten von Stickstoffoxydgas in die Säure, was Veranlassung giebt zur Bildung von salpetriger Säure, leiten sofort die Wirkung ein. Es ist daher, nach Millon, die salpetrige Säure, welche unter den für die Löslichkeit der entstehenden Salze passenden Bedingungen die Oxydation der Metalle veranlasst. Die salpetrige Säure, welche in der Salpetersäure enthalten ist, bildet z. B. salpetrigsaures Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd; diese Salze werden, so wie sie entstanden sind, von der Salpetersäure zersetzt, es wird salpetrige Säure und durch Einwirkung der Metalle auf diese, Stickstoffoxyd frei, welches wieder mit Salpetersäure salpetrige Säure giebt u. s. f.

Die Salpetersäure wirkt auch auf die meisten organischen Stoffe oxydirend, also verändernd und zersetzend. Die Zersetzungsproducte sind nach der Concentration der Säure und der Temperatur sehr verschieden. Eine der interessantesten und wichtigsten Wirkungen der Salpetersäure auf organische Körper ist die Nitrirung derselben. Ein Aequivalent ihres Sauerstoffs oxydirt nämlich ein Aequivalent Wasserstoff der Körper zu Wasser, und an die Stelle dieses Wasserstoffs tritt die aus der Salpetersäure entstandene Verbindung: NO_4 in den organischen Körper ein; es entsteht eine Nitroverbindung. Der Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_6$, Benzol oder Benzin genannt, wird z. B. auf diese Weise durch Salpetersäure in Nitrobenzol oder Nitrobenzin: $C_{12}H_5(NO_4)$ umgewandelt ($C_{12}H_6$ und NO_5 geben $C_{12}\begin{matrix}H_5\\(NO_4)\end{matrix}$ und HO). Die Salpetersäure muss für Nitrirungen höchst concentrirt sein; um sie während der Nitrirung concentrirt zu erhalten, mischt man sie mit ohngefähr dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, welche das entstehende Wasser aufnimmt. Eine der bekanntesten Nitroverbindungen ist die Schiessbaumwolle; sie entsteht, wenn man Baumwolle, das ist Pflanzenfaser (Zellenstoff, Cellulose), in ein Gemisch aus hoch concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bringt. Die Cellulose wird nitrirt, es wird Nitrocellulose gebildet. Die Collodium-Baumwolle ist eine Art Schiessbaumwolle (siehe unten). Die gelben Flecken, welche durch Salpetersäure auf der Haut, auf Tuch, überhaupt auf stickstoffhaltigen organischen Stoffen entstehen, oder die gelbe Färbung, welche diese Stoffe durch Salpetersäure erhalten, rühren ebenfalls von einer gelbfärbenden Nitroverbindung her. Bei Behandlung der organischen Stoffe mit heisser Salpetersäure schreitet die Zersetzung weiter vor, entstehen sauerstoffreiche Oxydationsproducte, wie Oxalsäure und Kohlensäure.

Die Salpetersäure gehört zu den chemischen Präparaten, welche die ausgedehnteste und manchfachste Verwendung erleiden. Mehrere Verwendungen der Säure sind schon im Vorhergehenden besprochen oder angedeutet worden; zur Vervollständigung mag das Folgende dienen. — Die

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XXIX, S. 356.

Säure wird ausserordentlich häufig zu Oxydationen benutzt, dient z. B. bei der Bereitung der Schwefelsäure, zur Darstellung von Phosphorsäure, Jodsäure, von Oxyden und von Lösungen der Metalle, das heisst von Lösungen salpetersaurer Oxyde aus Metallen. — Da sie mit allen Basen lösliche Salze bildet, ist sie bei analytischen Arbeiten das gebräuchlichste Lösungsmittel für in Wasser unlösliche anorganische Körper. — Auf der Unlöslichkeit der sehr edlen Metalle in der Säure beruht die Scheidung dieser Metalle von den weniger edlen Metallen, so namentlich die schon oben erwähnte Scheidung des Goldes vom Silber. — Von den Kupferstechern wird die verdünnte Säure zum Aetzen der Kupferplatten benutzt. Die Kupferplatten erhalten einen Ueberzug von Aetzgrund, Radirgrund, einer Harzmasse, auf welche verdünnte Salpetersäure nicht wirkt. In diesen Grund wird die Zeichnung so radirt, dass das Metall an den radirten Stellen bloss liegt. Nachdem die radirte Platte mit einem Rande von Wachs versehen ist, wird die verdünnte Säure aufgegossen; sie löst das Kupfer an den ra dirten Stellen auf, macht die Zeichnung vertieft. In ähnlicher Weise lassen sich Platten anderer Metalle tief ätzen und es leuchtet ein, dass man hoch ätzen kann, wenn man, umgekehrt, die Zeichnung auf der Platte mit einer Masse macht, welche von Salpetersäure nicht angegriffen wird und nun die Platte mit Salpetersäure ätzt. — Die Bronze-Arbeiter wenden die Säure zum Gelbbrennen an, das ist zur Entfernung der Oxydschicht, welche sich an der Oberfläche der gegossenen oder im Feuer behandelten Bronze- oder Messing-Gegenstände befindet. Sie tauchen die Gegenstände einige Augenblicke in concentrirte Salpetersäure, oder, was wesentlich dasselbe, in ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure. Besonders kräftig wirkt hier Salpetersäure, welche Untersalpetersäure enthält; es wird deshalb der Salpetersäure von Einigen etwas Schnupftaback zugesetzt. Kupfer lässt sich auf gleiche Weise blank machen, von der Oxydschicht befreien; für Eisen aber ist die Salpetersäure nicht geeignet. — Werden Eisenwaaren mit verdünnter Salpetersäure bestrichen und nach dem Abtrocknen mit Oel abgerieben, so sind sie brünirt, so haben sie einen bräunlichen Ueberzug von Oxyd (Sauerwein; Brüniren der Gewehrläufe). — Auf wollenen Tischdecken kann man gelbe Muster mittelst Salpetersäure erzeugen. Man färbt die Decken einförmig blau (mit Indigo) oder grün, und druckt dann mittelst hölzerner Formen verdünnte Salpetersäure auf, die man durch Kleister verdickt hat. Hierauf erhitzt man die Decken im feuchten Zustande, indem man sie bügelt oder über heisse Walzen gehen lässt; die Salpetersäure zerstört den Farbestoff und färbt die Wolle gelb. Früher waren Decken dieser Art sehr gebräuchlich. Federn, Seide, Wolle lassen sich durch Einlegen in verdünnte Salpetersäure gelb färben, man hat jetzt aber bessere Wege dazu. Die gelben Flecken, welche durch Salpetersäure auf Tuch entstehen, sind nicht zu beseitigen, dies mahnt zur Vorsicht beim Arbeiten mit Salpetersäure. Wenn man die durch Salpetersäure auf der Haut entstandenen gelben Flecken mit Schwefelammonium und dann mit Natronlauge reibt, so wird die gelbe Haut in eine seifige Masse verwandelt, die sich durch Sand abreiben lässt (Schwarz). — Zur Bereitung der Schiessbaumwolle bringt man gereinigte Baumwolle in ein Gemenge aus 1 Vol. hoch concentrirter Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter englischer Schwefelsäure, lässt sie etwa eine Stunde darin, drückt sie etwas aus (begreiflich nicht mit den Händen), wäscht sie vollständig mit Wasser aus,

dem man schliesslich ein wenig kohlensaures Kali zusetzt und trocknet sie höchst vorsichtig. Auf 2 Liter des Säuregemisches kann man 200 Grm. Baumwolle anwenden. Man hat dafür zu sorgen, dass die Baumwolle unter der Flüssigkeit bleibe. Das Trocknen geschehe an der Luft oder in sehr gelinder Wärme, etwa 20° C. 100 Baumwolle geben etwa 160 bis 170 Schiessbaumwolle, je nach dem Trockenheitszustande der Baumwolle. Nach Einigen ist die Schiessbaumwolle: $C_{12} H_7 (NO_4)_3 O_{10}$, nach Anderen: $C_{24}H_{18} (NO_4)_5 O_{23}$ oder $C_{24}H_{18}O_{18}$, $5 NO_5$ [1]). — Als Collodium geht eine Lösung von Schiessbaumwolle in weingeisthaltigem Aether. Aber nicht jede Schiessbaumwolle ist löslich in Aether, z. B. nicht die auf vorstehende Weise bereitete; man unterscheidet deshalb das lösliche Präparat als Collodiumbaumwolle, oder Collodiumwolle, von dem unlöslichen. Ob die Löslichkeit oder Unlöslichkeit auf einem verschiedenen Grade von Nitrirung beruht, oder ob sie einen andern Grund hat, ist unentschieden. Am sichersten wird das Präparat löslich erhalten bei Anwendung eines Gemisches von Salpeter und Schwefelsäure. Man lässt die Baumwolle einige Zeit in dem Gemische, drückt sie aus, wäscht sie vollständig aus, presst sie aus und löst sie in dem Gemische von Aether und absoluten Alkohol. Die zahlreichen speciellen Vorschriften weichen von einander ab hinsichtlich des Verhältnisses der Schwefelsäure zum Salpeter, der Concentration der Schwefelsäure, der Menge der Baumwolle, der Dauer des Einweichens, des Verhältnisses zwischen Aether und Alkohol und der Menge des Lösungsmittels. Es werden empfohlen: 10 gepulverter Salpeter, 15 Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewichte, $^1/_2$ Baumwolle; Dauer des Einweichens $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde; Lösungsmittel: Gemisch aus 18 Aether, 12 Alkohol. Andere lassen die doppelte Menge Baumwolle nehmen und als Lösungsmittel ein Gemisch aus 18 Aether und 1 oder 3 Alkohol anwenden. Auch 16 englische Schwefelsäure, 8 rauchendes Vitriolöl, 16 Salpeter, 1 Baumwolle werden vorgeschrieben; Dauer des Einweichens 10 bis 15 Minuten. Der Ueberschuss an Schwefelsäure in den Gemischen ist erforderlich, theils um die Masse zu verflüssigen, theils um das entstehende Wasser zu binden; man kann recht gut auf 1 Salpeter 2 Säure anwenden. Der Salpeter muss gut ausgetrocknet sein. Von der Baumwolle wird man so viel nehmen, als sich in und unter das Gemisch bringen lässt. Sie bleibt so lange darin, bis sie löslich geworden; man wäscht von Zeit zu Zeit eine Probe mit Wasser und Weingeist aus und prüft sie auf die Löslichkeit in einem Gemische aus 2 Aether 1 Alkohol. Die mittelst eines hakenförmigen Glasstabes aus dem Gemische gehobene Baumwolle, nunmehr Collodium-Baumwolle, befreit man zwischen Glasplatten, oder auf einem Porzellanteller durch Drücken mit einem Pistill, so weit es angeht, von Flüssigkeit, dann bringt man sie in eine grosse Menge von Wasser und zertheilt sie darin rasch, um Erhitzung zu verhüten. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis aufgedrücktes Lackmuspapier unverändert bleibt. Die nach dem Auswaschen, durch Pressen zwischen Fliesspapier gut abgetrocknete mit Weingeist befeuchtete und nochmals gepresste Collodium-Baumwolle löst sich leichter in dem Lösungsmittel, als die vollständig ausgetrocknete. Digerirt man sie nach dem Pressen 24 Stunden lang mit 90procentigem Weingeist, so entfernt dieser einen gelb färbenden Stoff. Von dem Lösungsmittel wird so viel genommen, dass die

[1]) Ueber Schiessbaumwolle Dingl. polyt. Journ. Bd CLXXIV, S. 209.

Lösung Syrupsconsistenz erhält und durch Absetzen sich klären kann; ein bestimmtes Verhältniss ist nicht anzugeben. Der Aether darf nicht wasserhaltig sein; der Weingeist, wenn er in geringerer Menge als Zusatz genommen wird, muss höchst rectificirter sein, wendet man ihn in grösserer Menge an, was Mohr empfiehlt, so muss er alkoholisirter sein. Ist das Collodium zu wässerig, so hinterlässt es beim Verdunsten nicht einen firnissartigen, glasigen Rückstand. Man benutzt bekanntlich das Collodium, um wunde Stellen oder Wunden zu decken, besonders aber dient es in der Photographie, um auf Glasplatten die durchsichtige glasige Schicht zu bilden, welche sich für Licht empfindlich machen lässt; für die Verwendung zu dem ersten Zwecke kann man ihm einige Tropfen Ricinusöl zusetzen, um den Rückstand geschmeidiger zu machen. — Taucht man Papier einige Minuten in höchst concentrirte Salpetersäure oder das Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure, so wird es, wie die Baumwolle, nitrirt. Es erscheint nach dem Auswaschen und dem Trocknen pergamentartig, ist höchst entzündlich, verbrennt blitzschnell wie die Schiessbaumwolle [1]). Man braucht es nur einmal mit der Hand zu überfahren, so wird es so elektrisch, dass es an der Hand haftet. Bemerkt zu werden verdient, dass Pelouze auf dies Papier schon vor 1840 aufmerksam gemacht hat; es ist schon in der ersten Auflage des Lehrbuchs erwähnt. — In der Wundarzneikunst dient Salpetersäure bisweilen als Aetzmittel; bekannt ist z. B. ihre Benutzung zum Beizen der Warzen. — Mit Ausnahme des salpetersauren Kalis und salpetersauren Natrons werden alle anderen Salpetersäure-Salze mit Hülfe der Salpetersäure bereitet, indem man die Säure entweder auf die Metalle, oder die Oxyde, oder die Kohlensäure-Salze der Oxyde wirken lässt. — Zur Bereitung niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs, so des Stickstoffoxyds und der Untersalpetersäure, dient sie ebenfalls.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure, ein Aequivalent derselben bildet neutrale Salze mit einem Aequivalente der einsäurigen Basen, der Basen, welche im Aequivalente ein Aequivalent Sauerstoff enthalten. In den neutralen Salzen stehen daher der Sauerstoff der Base und der Sauerstoff der Säure in dem Verhältnisse von 1 : 5. Salpetersaures Kali ist z. B. KaO, NO_5. Nennt man das Hydrat der Säure Salpetersäure, so ist die Säure dadurch als einbasische charakterisirt, dass in ihr 1 Atom Wasserstoff durch Metall so vertretbar ist, dass durch die Vertretung ein Salz entsteht. Die Formel für salpetersaures Kali ist dann $\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ Ka \end{matrix}\right\}\Theta$ (S. 368).

Saure Salze der Salpetersäure, Verbindungen der neutralen Salze mit Salpetersäurehydrat, sind nicht gekannt, wohl aber zahlreiche basische, Verbindungen der neutralen Salze mit Basenhydraten. Auch Doppelsalze der Salpetersäure giebt es nicht.

Alle neutralen Salpetersäure-Salze sind in Wasser löslich, ohne Ausnahme, und zwar meistens sehr löslich; zu den weniger löslichen gehören salpetersaurer Baryt und salpetersaures Bleioxyd. Die Salze von Kali, Ammon, Natron, Baryt, Bleioxyd und den ähnlichen Basen enthalten kein Wasser, die Salze der Basen der Magnesiagruppe enthalten aber sämmtlich

[1]) Es ist, als nicht ungefährliches Spielzeug, unter dem Namen Düppler-Schanzen-Papier in der letzten Zeit verkauft worden.

Wasser, und ein Aequivalent des Wassers scheint unzertrennbar zu denselben zu gehören, ist nicht Krystallwasser. Krystallisirte salpetersaure Magnesia ist: $MgO, NO_5 + 6 HO$; das Wasser kann aus derselben, durch vorsichtiges Erhitzen, bis auf 1 Aequivalent entfernt werden, aber dies letzte Aequivalent lässt sich nicht beseitigen, ohne zugleich das Salz zu zerstören (Graham). — Die basischen Salze der Salpetersäure sind meistens unlöslich.

Kein einziges Salz der Salpetersäure erträgt Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden; in einer geglühten Masse können daher nie Salpetersäure-Salze enthalten sein (Seite 370). Welche Zersetzungsproducte beim Glühen der Salze auftreten, hängt von der Natur der Base des Salzes ab. Die Salze der alkalischen Erden, der Erden und der Erzmetalloxyde geben Untersalpetersäure und Sauerstoff und hinterlassen Oxyde; die Salze von Kali, Natron entlassen anfangs Sauerstoffgas, und es entstehen Salpetrigsäure-Salze, die in höherer Temperatur auch zersetzt werden.

Mit brennbaren Körpern erhitzt, z. B. mit Schwefel, mit Kohle, mit organischen Stoffen, bewirken die Salpetersäure-Salze eine lebhafte Verbrennung derselben (Verpuffung), indem die Salpetersäure ihren Sauerstoff abgiebt. Die Verwendung des Salpeters zum Schiesspulver beruht hierauf.

Zur Erkennung und Bestimmung der Salpetersäure. — Es ist sehr leicht, selbst äusserst kleine Mengen von Salpetersäure nachzuweisen. Aber die Reactionen, durch welche wir die Salpetersäure in ihren Salzen zu erkennen vermögen, werden auch durch Salpetrigsäure-Salze hervorgerufen; es ist deshalb unerlässlich, die Abwesenheit der letzteren zu constatiren, um die Reactionen auf Rechnung von Salpetersäure setzen zu können. Das Nichtvorhandensein von Salpetrigsäure-Salzen darzuthun, hat keine Schwierigkeit, denn die Salpetrigsäure-Salze geben ausser den Reactionen, welche mit denen der Salpetersäure-Salze übereinstimmen, noch andere, sehr charakteristische Reactionen, die von Salpetersäure-Salzen nicht hervorgerufen werden. Ob aber, wenn die Gegenwart eines Salpetrigsäure-Salzes erkannt worden ist, neben diesem auch ein Salpetersäure-Salz vorkommt, ist bisweilen nicht zu ermitteln, da wir eben keine Reaction auf Salpetersäure-Salze kennen, die nicht auch von Salpetrigsäure-Salzen hervorgebracht wird. Ist in einer sauren wässerigen Flüssigkeit das Vorhandensein von salpetriger Säure nachgewiesen worden, so muss zugleich Salpetersäurehydrat zugegen sein, da salpetrige Säure durch Wasser zum grössten Theile zu Salpetersäurehydrat wird.

In Bezug auf Vorstehendes mag daher zunächst gesagt sein, dass Salpetrigsäure-Salze auf Zusatz von mässig verdünnter Schwefelsäure rothe Dämpfe ausgeben, Salpetersäure-Salze nicht, dass ferner Salpetrigsäure-Salze eine verdünnte Lösung von Jodkaliumkleister, welche durch Schwefelsäure schwach sauer gemacht ist, blau färben, Salpetersäure-Salze nicht; dass endlich Salpetrigsäure-Salze die rothe, mit Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali entfärben.

Viele Salpetersäure-Salze der anorganischen Basen veranlassen, wenn sie in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt werden, das Auftreten rother Dämpfe in der Röhre (siehe oben), alle, wenn sie mit Bleioxyd gemengt in der Glasröhre erhitzt werden (Stein). Selbst geringe Mengen der rothen Dämpfe sind noch erkennbar, wenn man die Röhre etwas lang

nimmt, von oben in dieselbe sieht und sie gegen einen weissen Hintergrund hält. Bei höherer Temperatur erscheinen die Dämpfe dunkler, als bei niederer Temperatur und ihr Geruch ist sehr charakteristisch. Ein in die Röhre geschobener Streifen Papier, der mit angesäuerter Eisenvitriollösung getränkt ist, wird gelblich oder bräunlich; die Färbung verschwindet aber, sobald die Dämpfe heiss werden (Stein).

Werden Salpetersäure-Salze anorganischer Basen unter Zusatz von einem Stückchen Papier in der Glasröhre erhitzt, so bewirken sie lebhafte Verbrennung des Papiers (Verpuffung) meistens unter Auftreten rother Dämpfe. Aehnlich verhält es sich beim Erhitzen dieser Salpetersäure-Salze auf der Kohle vor dem Löthrohre; die Kohle verbrennt lebhaft und die Salpetersäure wird vollständig zersetzt. Ist die Base des Salzes eine solche, deren Kohlensäure-Salz bei mässiger Glühhitze bestehen kann, so bleibt sie an Kohlensäure gebunden zurück; der Rückstand braust dann mit Säuren auf, reagirt eventuell alkalisch. Andere Basen bleiben frei zurück oder werden durch die Kohle zu Metall reducirt (salpetersaures Silberoxyd). Chlorsäure-, Ueberchlorsäure-Salze, welche ebenfalls lebhaftes Verbrennen der organischen Substanzen oder der Kohle bewirken, hinterlassen hierbei, oder wenn sie für sich in der Glasröhre erhitzt werden, Chloride, was sie hinreichend unterscheidet. Es ist überflüssig, zu sagen, dass sich Salpetersäure-Salze organischer Basen beim Erhitzen wie Gemenge von Salpetersäure-Salzen anorganischer Basen mit organischen Stoffen verhalten.

Vermischt man eine Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder Salpetersäure-Salz enthält, mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure in einem Probirglase und giesst man dann, an der Wand des Glases herab, eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol vorsichtig so hinzu, dass dieselbe als getrennte Schicht über jenem Gemische steht, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine dunkle, bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure, röthliche Zone. Die Salpetersäure oxydirt nämlich das Eisenoxydul theilweis zu Eisenoxyd und das, in Folge dieser Oxydation, auftretende Stickstoffoxydgas wird von der Eisenvitriollösung unter dunkler Färbung aufgenommen. Diese sehr empfindliche Probe ist von Richemont. Es ist unerlässlich, sich zu überzeugen, dass die anzuwendende Schwefelsäure frei sei von Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetriger Säure; eine auf die Säure gebrachte Schicht von Eisenvitriollösung muss an der Berührungslinie völlig ungefärbt bleiben, nur dann ist begreiflich die Säure zu gebrauchen. Es mag besonders hervorgehoben werden, dass die Chlorsäuren diese Reactionen nicht hervorbringen. Anstatt der Lösung von Eisenvitriol hat man auch eine Lösung von Brucin vorgeschlagen; es zeigt sich dann an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine gelbe und rothe Zone. Einen Vorzug vor Eisenvitriol hat das Brucin nicht (siehe unten).

Eine höchst empfindliche Probe auf Salpetersäure-Salze ist die Probe von Sprengel [1]). Man verdampft einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit der Lösung, auf Porzellan (Schälchen, Tiegeldeckel) zur Trockne und und giebt auf den noch warmen Rückstand einen oder zwei Tropfen Phenylschwefelsäure. Ist Salpetersäure vorhanden, so zeigt sich bräunlichrothe Färbung; diese ist aber noch nicht entscheidend, sie kann auch durch

[1]) Pogg. Annal. Bd. CXXI, S. 188.

organische Substanzen veranlasst sein; setzt man nun aber ein Paar Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und zeigt sich dann eine gelbe Färbung, so ist das Vorhandensein von Salpetersäure erwiesen. Die Ursache der gelben Färbung ist eine entstandene Nitroverbindung (Trinitrophenylsäure, Picrinsäure), deren Ammonsalz in den kleinsten Mengen eine gelbe Lösung giebt. Die Salpetersäure in einem einzigen Tropfen mancher Wasser (Brunnenwasser, Regenwasser) lässt sich so erkennen. Reicht ein Tropfen Wasser oder Lösung nicht aus, so verdampft man nach und nach mehrere Tropfen an derselben Stelle. Nach Sprengel soll der Rückstand beim Aufbringen der Phenylschwefelsäure ohngefähr eine Temperatur von 100° haben, jedenfalls lasse man sie nicht höher sein und nehme man von den Reagentien nicht mehr als nöthig ist. Man kann sagen, die Probe giebt ein um so schöneres Resultat, je weniger Salpetersäure vorhanden; bei etwas grösserer Menge Salpetersäure zeigt sich oft grünliche Färbung, anstatt der gelben. Die Phenylschwefelsäure stellt man dar, durch Auflösen von 1 Theil Phenol (Steinkohlen-Kreosot) in 4 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit 2 Thln. Wasser. Sollten ölige Tropfen ungelöst sein, so trennt man diese durch Filtriren.

Mindestens eben so empfindlich wie die Sprengel'sche Probe, aber einfacher, ist die folgende Probe. Man verdampft, wie für jene Probe, einen Tropfen oder einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zur Trockne, giesst auf den Rückstand einen oder zwei Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure, und bringt ein Körnchen Brucin hinzu. Jede Spur Salpetersäure giebt sich durch röthliche Färbung zu erkennen.

Giebt man von einer Flüssigkeit, welche Salpetersäurehydrat enthält, zu einer verdünnten, hellblauen Lösung von Indigo in Schwefelsäure, so wird beim Erhitzen die blaue Farbe des Indigo von der Salpetersäure zerstört. Dieselbe Wirkung haben Salpetersäure-Salze, wenn man der Indigolösung etwas Schwefelsäure zusetzt, um Salpetersäurehydrat aus den Salzen zu bilden. Die Probe ist nicht eben eine sehr empfindliche und kann Irrthum veranlassen, denn da eine gewisse Menge von Salpetersäure nur eine gewisse Menge von Indigo zu zerstören vermag, so bleibt die Lösung blau, wenn weniger Salpetersäure vorhanden ist, als zur vollständigen Zerstörung des Farbestoffs erfordert wird. Ueberdies wirken die Säuren des Chlors ebenfalls zerstörend auf den Farbestoff.

Ich hebe nochmals hervor, dass alle die aufgeführten Reactionen, welche zur Erkennung und Auffindung der Salpetersäure dienen, auch durch salpetrige Säure hervorgerufen werden, dass man sich also stets von der Abwesenheit der letztern überzeugen muss. Da wir in Jodkaliumkleister, welcher durch Schwefelsäure schwach angesäuert ist, ein höchst empfindliches Erkennungsmittel der salpetrigen Säure und deren Salze haben, und da es ausserordentlich leicht ist, Salpetersäure-Salze der alkalischen Basen in Salpetrigsäure-Salze umzuwandeln, wenigstens theilweis, so kann auch angesäuerter Jodkaliumkleister als Erkennungsmittel von Salpetersäure-Salzen benutzt werden. Schüttelt man die Lösung eines Salpetersäure-Salzes einer alkalischen Base mit amalgamirten Zinkspähnen einige Minuten lang, so ist ein Theil des Salpetersäure-Salzes in Salpetrigsäure-Salz umgewandelt und die Lösung bläut nun angesäuerten Jodkaliumkleister. Es wäre wohl kaum nöthig zu sagen, dass das Zink den Sauerstoff aus der Salpetersäure aufnimmt. Bläut also eine Flüssigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister

nicht, wohl aber, nachdem man sie mit amalgamirten Zinkspähnen geschüttelt hat, so enthält sie Salpetersäure-Salz. Ein Tausendstel Procent davon lässt sich auf diese Weise, nach Schönbein[1]), noch deutlich erkennen; in Wasser, welches Salpetersäure-Salz enthält, ist dies dadurch mit Leichtigkeit nachzuweisen. Wasserstoffsuperoxyd, das sich beim Schütteln der Flüssigkeit mit amalgamirtem Zink ebenfalls bildet, kann keine Täuschung veranlassen, da dies den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht sogleich bläut, wohl aber den neutralen Jodkaliumkleister, auf Zusatz einer kleinen Menge von Eisenvitriol (Seite 301). Die Desoxydation der Salpetersäure-Salze zu Salpetrigsäure-Salzen erfolgt durch Zink (und Cadmium) so schnell, dass man nur nöthig hat, eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kali in einem Probirgläschen mit einem Zinkstabe umzurühren, um dann in der Lösung salpetrigsaures Kali nachweisen zu können. Besonders leicht wird salpetersaures Ammon in salpetrigsaures Ammon umgewandelt.

Wie man sieht, erfordern einige der Prüfungs-Methoden auf Salpetersäure eine Lösung, andere starre Substanz. Man hat daher, eventuell, entweder eine Lösung darzustellen, oder eine Lösung (Flüssigkeit) zu verdampfen, nachdem man sie, wenn sie sauer sein sollte, zuvor neutralisirt hat, wozu in der Regel Kalilauge oder Natronlauge sich am besten eignen. Die prismatischen Krystalle des salpetersauren Kalis sind sehr charakteristisch. Bedarf man zur Prüfung das Salpetersäure-Salz einer alkalischen Base, so überträgt man eventuell die Salpetersäure an eine solche Base, wenn sie an eine andere Base gebunden ist.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist nach Umständen verschieden. In den Lösungen des Säurehydrats (der concentrirten und verdünnten Salpetersäure) lässt sich die Menge der Säure am bequemsten und genauesten durch Titriren ermitteln, wenn das specifische Gewicht dazu nicht ausreicht (Seite 392). Ehe man das Titrir-Verfahren kannte, wurde die Säure durch Baryt neutralisirt, die entstandene Lösung zur Trockne verdampft und aus der Menge des salpetersauren Baryts die Menge der Salpetersäure berechnet. Einen etwaigen Ueberschuss an Baryt entfernte man vor dem Eindampfen der Lösung durch Kohlensäuregas. Der angewandte Baryt muss durchaus frei sein von anderen Basen (Strontian, Kalk, Alkalien). Bleioxyd, welches, anstatt des Baryts, zum Neutralisiren empfohlen wurde, ist ungeeignet, weil es mit Salpetersäure ausser dem neutralen Salze noch basische Salze bildet. Kohlensaurer Baryt kann aber anstatt des Baryts angewandt werden.

Wasserfreie Salpetersäure-Salze, welche beim Erhitzen so zersetzt werden, dass sich aus dem Rückstande die Menge der Base ergiebt, werden durch Erhitzen einer gewogenen Menge bis zur vollständigen Zersetzung analysirt, z. B. das Bleisalz, das beim Glühen Bleioxyd hinterlässt (siehe unten).

Ist ein zu analysirendes Salpetersäure-Salz mit Gewissheit als neutrales bekannt, so kann man in einer gewogenen Menge des Salzes die Menge der Base bestimmen und daraus die Menge der Salpetersäure berechnen. (Silbersalz, Kalisalz, Natronsalz, Barytsalz), was dann eventuell am Gewichte fehlt, ist Wasser (Kalksalz, Magnesiasalz).

[1]) Journ. für prakt. Chemie Bd. LXXXIV, S. 202.

Aus allen Salpetersäure-Salzen, deren Base durch Baryt abgeschieden wird, lässt sich die Salpetersäure auf Baryt übertragen, eine Lösung von salpetersaurem Baryt erhalten. Diese wird dann verdampft, nachdem überschüssiger Baryt durch Kohlensäuregas entfernt ist, der Rückstand wird gewogen und die Menge der Salpetersäure aus demselben berechnet (siehe oben). Bei wasserhaltigen Salzen wird ausserdem die Menge der Base bestimmt, wenn sich diese nicht aus der Menge der Salpetersäure berechnen lässt, und so die Menge des Wassers gefunden. Was Salpetersäure und Base, zusammen, weniger betragen, als das angewandte Salz, ist Wasser (Kupferoxydsalz, Uranoxydsalz, Eisenoxydsalz).

In denjenigen Salpetersäure-Salzen, deren Basen durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeschieden werden, ist die Menge der Salpetersäure auf die Weise zu finden, dass man die Lösung einer gewogenen Menge des Salzes mit einem bestimmten, überschüssigen Volumen titrirter alkalischer Lösung zersetzt, das Volumen der gemischten Flüssigkeit misst, in einem abfiltrirten, gemessenen Theile davon das Alkali durch Titriren ermittelt und auf das ganze Volumen der Flüssigkeit berechnet. Man erfährt so die Menge des Alkalis, welche nach der Zersetzung des Salzes noch überschüssig ist; zieht man diese von der zur Zersetzung angewandten Menge des Alkalis ab, so ergiebt die Differenz die Menge Alkali, welche an Salpetersäure getreten ist. Für 1 Aeq. Alkali ist begreiflich 1 Aeq. Salpetersäure zu berechnen (Fresenius, Langer und Wawnikiewicz [1]).

In allen Salpetersäure-Salzen kann die Menge der Salpetersäure aus der Menge des Stickstoffgases bestimmt werden, welche sie beim Glühen mit fein vertheiltem Kupfer geben. Es wird im Wesentlichen so operirt, wie zur Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas bei der Elementar-Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper.

Die vorstehend beschriebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure, mit Ausnahme der letzteren Methode, setzen voraus, dass neben Salpetersäure keine andere Säure vorhanden ist, dass man es mit reinen Salpetersäure-Verbindungen zu thun habe. Um die Menge der Salpetersäure zu bestimmen, wenn gleichzeitig andere Säuren u. s. w. vorhanden sind, müssen andere Wege eingeschlagen werden, die nach der Natur der gleichzeitig vorkommenden Stoffe verschieden sind. Selbstverständlich können diese Wege auch zur Analyse reiner Salpetersäure-Verbindungen dienen.

Salpetersäure-Salze geben bekanntlich, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure destillirt werden, ein Destillat, worin die Salpetersäure der Salze als Hydrat enthalten ist. Lässt man das Destillat in titrirte Alkalilösung treten und titrirt man diese nach beendeter Destillation wiederum, so erfährt man die Menge des neutralisirten Alkalis, also die Menge der Salpetersäure. H. Rose [2]) empfiehlt, die Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser zu verdünnen und lässt auf 1 Grm. Salz 15 CC. der verdünnten Säure nehmen. Die Temperatur darf bei der Destillation 160° bis 170° C. nicht übersteigen, sonst geht neben Salpetersäure Schwefelsäure über. Noch besser ist es, die Temperatur dadurch niedrig zu hal-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 230. Das Verfahren ist selbstverständlich auch für Salze anderer Säuren anwendbar.

[2]) Pogg. Annal. Bd. CXVI, S. 121; Chem. Centralblatt 1862, S. 541. Auch über andere Methoden der Bestimmung der Salpetersäure.

ten, dass man unter vermindertem Luftdrucke destillirt (Finkener). Man verbindet die Vorlage (kleinen Kolben), nachdem die Alkalilösung in dieselbe gebracht ist, luftdicht mit der tubulirten Retorte, in welche man die verdünnte Schwefelsäure gegossen hat, erhitzt sowohl Säure als Alkalilösung durch Lampen zum Sieden, bei geöffnetem Tubulus, bringt dann schnell das Salz mittelst eines Glasröhrchens ein, schliesst den Tubulus sogleich, entfernt die Lampen und destillirt aus dem Wasserbade unter Abkühlung der Vorlage. Sind neben dem Salpetersäure-Salze Chloride vorhanden, so giebt man, zur Zersetzung derselben, gleichzeitig etwas schwefelsaures Silberoxyd in die Retorte. Das Vorhandensein von Säuren, deren Hydrate bei der Destillation nicht übergehen, schadet begreiflich nicht. Es war Gladstone, welcher zuerst die Destillation mit Schwefelsäure zur Bestimmung der Salpetersäure anwandte, er liess die übergehende Säure zu kohlensaurem Baryt treten und erhielt so salpetersauren Baryt.

Reich fand, dass sich die Menge der Salpetersäure im salpetersauren Kali und salpetersauren Natron durch Glühen derselben mit fein zertheilter Kieselsäure bestimmen lasse. Es entsteht kieselsaures Alkali, die Menge der Salpetersäure ergiebt der Gewichtsverlust. H. Rose [1]) empfahl das Verfahren und fand die Infusorienerde, als Kieselsäure, sehr anwendbar. Nach Gräger [2]) ist ein Gemenge von Infusorienerde und zweifach chromsaurem Kali (welches letztere früher von Persoz benutzt war) am geeignetsten. Die mit Säuren gereinigte und geschlämmte Infusorienerde wird getrocknet, mit dem gleichen Gewichte des Chromsäure-Salzes gemengt und geglüht. Dadurch werden etwa vorhandene organische Substanzen zerstört und das Volumen des Gemenges wird geringer. Man vermischt nun 1 Theil des salpetersauren Alkalis mit 3 oder 4 Theilen des Gemenges, je nachdem das Salz Kalisalz oder Natronsalz ist, und glüht bei mässiger Rothglühhitze, wobei die Masse nicht zum Schmelzen kommt, also Verlust durch Verspritzen nicht stattfindet. Chloride werden nicht zersetzt, ihre Gegenwart ist deshalb nicht störend. Gräger giebt an, dass fein zerriebener Quarz nicht brauchbar sei.

Von Pelouze rührt das Verfahren her, die Menge der Salpetersäure aus der Menge von Eisenchlorid zu bestimmen, welche durch die Säure in einer sauren Lösung von Eisenchlorür gebildet wird (6 FeCl und NO_5 und 3 HCl = 3 (Fe_2Cl_3 und NO_2 und 3 HO). Die Fehler, welche das auftretende Stickstoffoxyd, wenn es zu Untersalpetersäure wird, veranlassen kann, hat man auf verschiedene Weise zu vermeiden gesucht. Wie Fresenius zu operiren empfiehlt, ist bei Salpeter (II, 2. Seite 193) mitgetheilt. Ungerer räth an, auf folgende Weise zu verfahren. Man bringt die Probe mit der nöthigen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon, oder weichem Eisendraht, in ein Kochfläschchen, setzt einige Grammen zweifach kohlensaures Natron, nebst der genügenden Menge, mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu — auf ohngefähr 6 Grm. der trocknen Salze, etwa 50 CC. — verschliesst das Fläschchen mit einem Kautschukpfropfen, durch welchen eine spitz ausgezogene Glasröhre geht, und erhitzt langsam zum Kochen. Wenn hinreichend Kohlensäure-Salz genommen war, wird die Luft durch die Kohlensäure vollständig verdrängt,

1) Pogg. Annal. Bd. CXVI, S. 635.
2) Chem. Centralbl. 1863, S. 655.

so dass sich das auftretende Stickstoffoxydgas nicht oxydiren kann. Man setzt das mässige Kochen so lange fort, bis die Flüssigkeit frei von Stickstoffoxyd ist, die gelbe Färbung einer Eisenchloridlösung zeigt. Dann verschliesst man die Spitze der Glasröhre durch eine kleine Kautschukkappe (aus einer Röhre angefertigt) und lässt die Kochflasche erkalten, was durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann. Da nun in der Flasche ein luftverdünnter Raum entsteht, so wird der Flüssigkeit der letzte Rest von Stickstoffoxyd entzogen. Nach dem Erkalten bestimmt man in der Flüssigkeit durch Titriren entweder die Menge des noch vorhandenen Eisenchlorürs, mittelst Chamäleonlösung oder chromsauren Kalis, oder die Menge des entstandenen Eisenchlorids, mittelst Zinnchlorürs oder mittelst Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (siehe Eisen [1]).

Ausgedehnter Anwendung fähig und sehr interessant ist das Verfahren, die Menge der Salpetersäure aus der Menge des Ammoniaks zu bestimmen, in welches man die Säure umgewandelt hat. Die Umwandlung geschieht durch Wasserstoff *in statu nascendi*, entweder in alkalischer oder in saurer Lösung. Zink, combinirt mit einem negativeren Metalle, besonders mit Eisen, wird von Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff zu Zinkoxyd-Natron gelöst (Runge; S. 200); ist in der Flüssigkeit Salpetersäure-Salz vorhanden, so erfolgt die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak. Ebenso entsteht Ammoniak, wenn Zink beim Vorhandensein von Salpetersäure in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird (S. 407).

Hat man die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt, so ist nun die Menge des entstandenen Ammoniaks nach einem passenden Verfahren zu ermitteln. Man kann z. B. das Ammoniak durch Erhitzen aus der alkalischen Flüssigkeit austreiben, in titrirte Säure leiten und durch Titriren ermitteln, wie viel der Säure neutralisirt ist. Einem Aequivalente Ammoniak: H_3N (17) entspricht ein Aequivalent Salpetersäure: NO_5 (54). — Oder man zersetzt das Ammoniak in der Flüssigkeit durch bromirte Chlornatronlösung, und misst die Menge des entwickelten Stickstoffgases. Einem Aequivalente Stickstoff (14) entspricht ein Aequivalent Salpetersäure. — Oder man verwendet zur Zersetzung des Ammoniaks eine gemessene Menge bromirter Chlornatronlösung von bekanntem, durch Titriren mit arsenigsaurem Natron ermittelten Wirkungswerthe und ermittelt dann, wie viel der Chlornatronlösung unzersetzt geblieben ist. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge des Ammoniaks (siehe Ammoniak).

Es war Schulz, welcher zuerst empfahl, die Salpetersäure durch Umwandlung in Ammoniak und Ermittlung der Menge des entstandenen Ammoniaks quantitativ zu bestimmen; nach ihm haben sich mehrere Chemiker bemüht, das Verfahren möglichst praktisch zu machen.

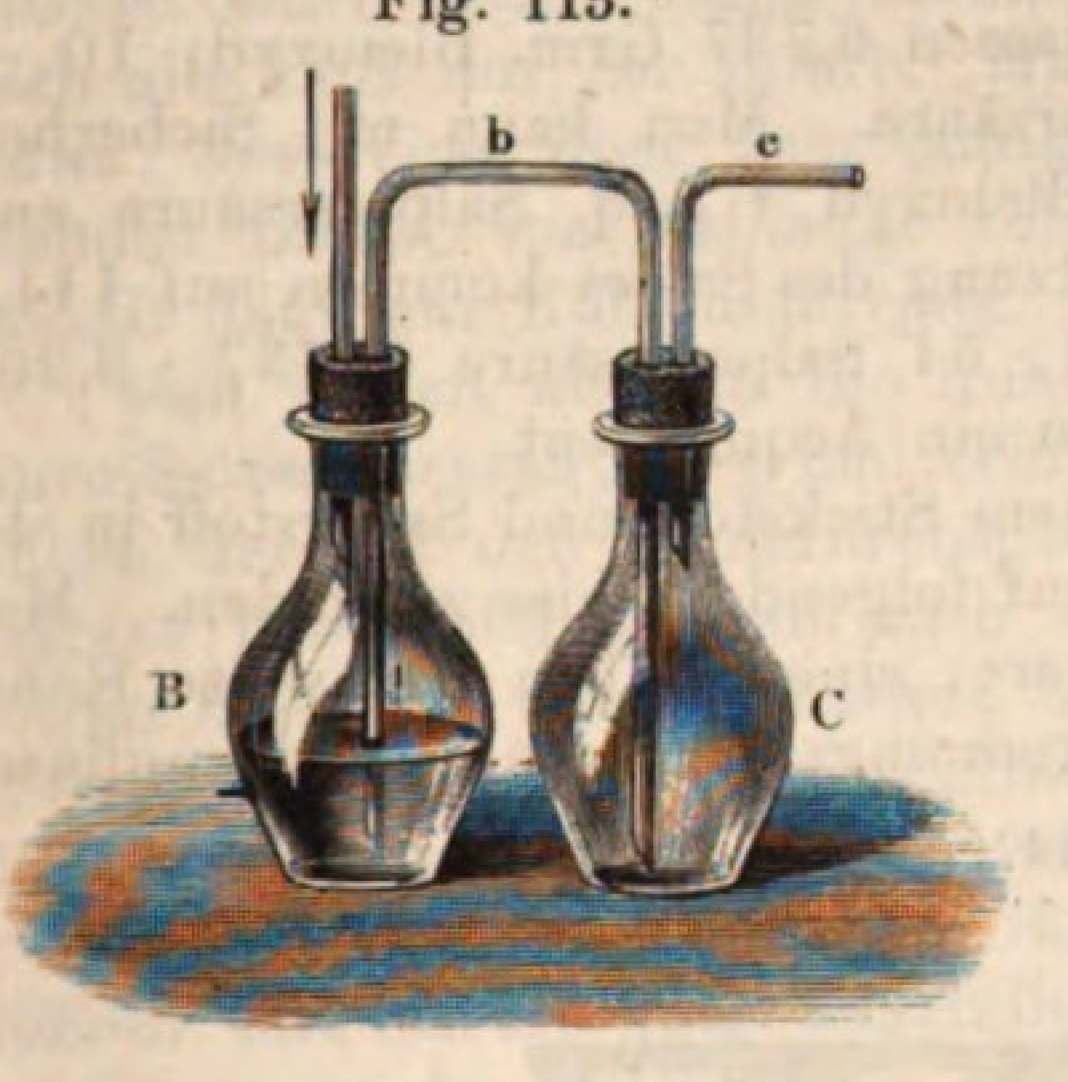
Wolf [2]) bringt das Salpetersäure-Salz, resp. die Substanz, worin es sich findet, in 80 bis 100 CC. Natronlauge, welche auf 1 Theil Natron 7 Thle. Wasser enthält und legt eine Spirale aus Streifen Zinkblech und Eisenblech ein, die an beiden Enden aneinander gelöthet sind. Die Entwicklung von Wasserstoffgas beginnt sogleich, in 3 bis 5 Stunden wird

[1]) Braun, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 421.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 93, mit Nachweisen üb. d. Literatur.

eine Menge Salpetersäure, wie sie in 0,1 Grm. Salpeter enthalten ist, vollständig in Ammoniak verwandelt. Liegt zur Untersuchung eine Lösung vor, so wird in dieselbe soviel Aetznatron gebracht, dass eine Lauge von angegebener Concentration entsteht. Die Menge des Ammoniaks bestimmt Wolf aus der Menge des durch bromirte Chlornatronlösung entwickelten, in einem besonderen Apparate (Azotometer) aufgefangenen und gemessenen Stickstoffgases.

Siewert [1]) nimmt auf eine Menge Salpetersäure-Salz, welche etwa 1 Grm. Salpeter entspricht, 4 Grm. Eisenfeile, 8 bis 10 Grm. Zinkfeile, 16 Grm. Aetzkali und 100 CC. Weingeist von 0,825 specif. Gew. (93 Vol.-Proc.). Durch die Anwendung von Weingeist anstatt Wasser wird die Gefahr des Uebersteigens beim Erhitzen beseitigt. Die quantitative Bestimmung des aus der Salpetersäure entstandenen Ammoniaks geschieht nämlich dadurch, dass man es in titrirte Schwefelsäure treten lässt. Man giebt das Salpetersäure-Salz, nebst der Eisenfeile, Zinkfeile, dem Aetzkali und dem Weingeiste, in ein Kochfläschchen, das etwa 300 bis 350 CC. fasst und verbindet dasselbe durch eine Glasröhre, die an den Enden schräg abgeschliffen ist, mit zwei 150 bis 200 CC. fassenden Absorptionsfläschchen, von denen das erste eine zur Neutralisation des eintretenden Ammoniaks mehr als ausreichende Menge titrirter Schwefelsäure (Normalschwefelsäure) enthält. Fig. 113 zeigt die beiden Fläschchen. Nachdem der Apparat zusammengefügt ist, kann man die Gasentwicklung erst in der Kälte sich beenden lassen oder dieselbe sogleich durch eine kleine Flamme verstärken. Nach einer halben Stunde beginnt das entstandene Ammoniak in dem Maasse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der letztere völlig aus dem Kochfläschchen (dem Entwicklungskölbchen) verschwunden ist, pflegen nur noch Spuren von Ammoniak zurückgeblieben zu sein. Um auch diese zu erhalten, muss man entweder noch so lange erhitzen — aber nun sehr vorsichtig, um Uebersteigen zu vermeiden — bis in der ableitenden Glasröhre Wasserdämpfe sich zeigen, oder man muss schnell noch einmal, oder zweimal, 10 bis 15 CC. Weingeist in das Fläschchen giessen und wieder abdestilliren. Die Destillation nimmt 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Das Glasrohr *c* dient zum Einführen eines Streifens gerötheten Lackmuspapiers, um während der Destillation zu erkennen, ob vollständige Absorption stattfindet. Man berücksichtige, dass $^1/_{100}$ Aeq. Salpetersäure (0,54 Grm.), $^1/_{100}$ Aeq. Ammoniak liefert (0,17 Grm.), das von 10 CC. Normalschwefelsäure neutralisirt wird. Danach bemisst man die Menge des anzuwendenden Salpetersäure-Salzes und der in das Absorptionsfläschchen zu gebenden Normal-Schwefelsäure.

Fig. 113.



Krocker und Dietrich [2]) bewerkstelligen die Umwandlung der Sal-

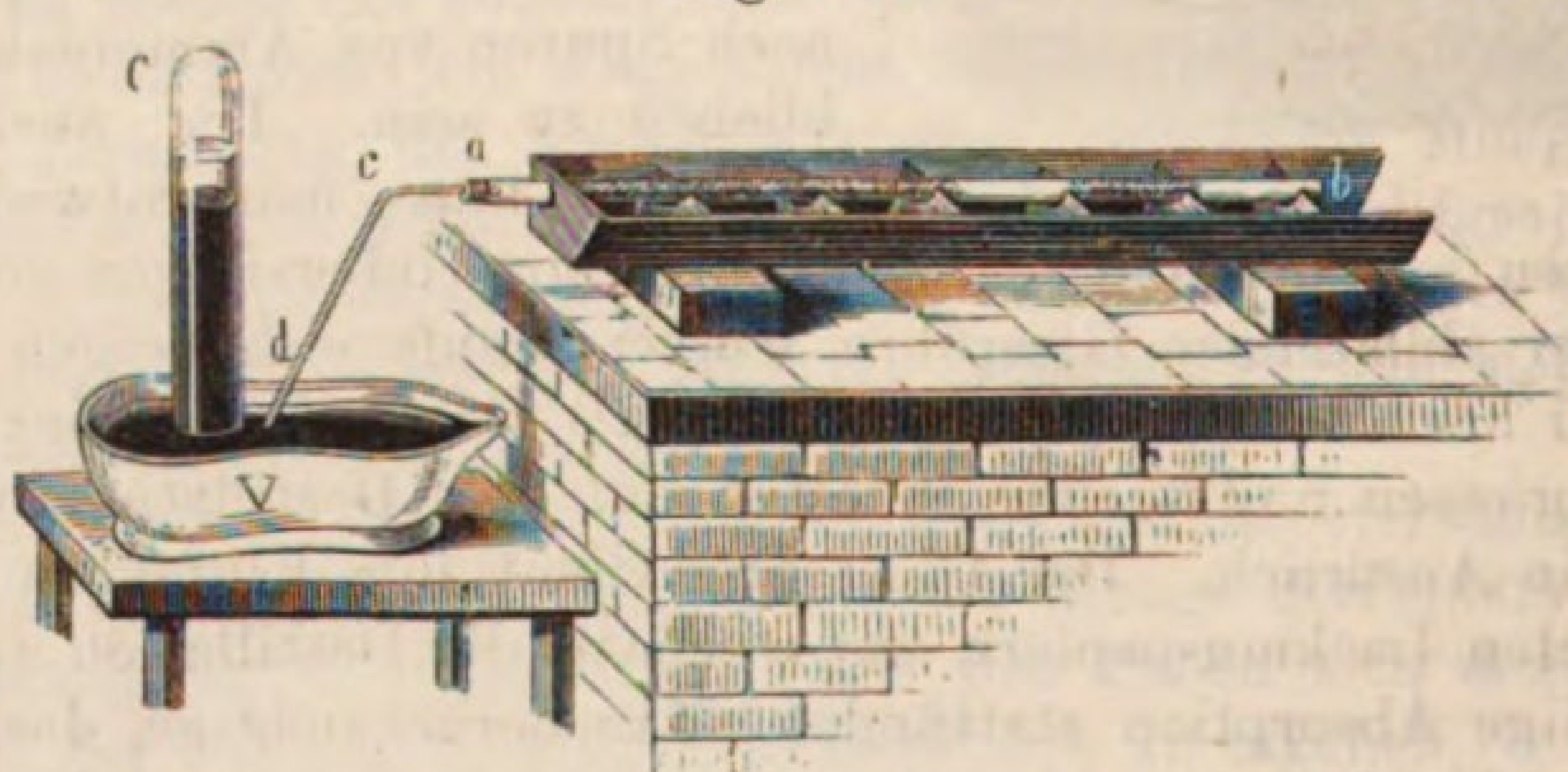
[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXV, S. 293.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. III, S. 64.

petersäure in Ammoniak, in saurer Flüssigkeit. Das Salpetersäure-Salz wird mit Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure in ein Fläschchen oder Kölbchen gebracht und dies mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, in welchem eine Kugelröhre befestigt ist, deren Kugeln verdünnte Schwefelsäure so enthalten, dass das entweichende Wasserstoffgas genöthigt ist, durch die Säure zu gehen, und übergerissene Tröpfchen an diese abzugeben. Nach einer Stunde wird die Flüssigkeit aus dem Entwicklungsfläschchen und der Kugelröhre in ein Becherglas gespühlt, in diesem mit einem gemessenen Volumen titrirter, alkalischer und bromirter Chlornatronlösung vermischt, um das Ammoniak zu zersetzen, und dessen Menge aus dem Verluste des Wirkungswerthes der angewandten Chlornatronlösung, durch Titriren erkannt. Die Belege für die Genauigkeit des Verfahrens sind der Art, dass man das Verfahren für das beste Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure halten muss (siehe Ammoniak).

An die quantitative Bestimmung der Salpetersäure schliesst sich die Ermittlung des Aequivalents (Atomgewichts) der Säure und ihrer Zusammensetzung an. Das Aequivalent der Säure kann aus der Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds berechnet werden; um diese zu finden, reicht vorsichtiges Glühen aus, indem dabei Bleioxyd zurückbleibt. 10 Grm. des Salzes, so zersetzt, hinterlassen 6,737 Grm. Bleioxyd; 10 — 6,737 = 3,263 Grm. sind also Salpetersäure. Man kann mit Sicherheit annehmen, dass das Salz auf 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Salpetersäure enthält. Nach der gefundenen Zusammensetzung des Salzes kommen auf 111,5 Bleioxyd, nämlich auf 1 Aeq. Bleioxyd, 54 Salpetersäure (6,737 : 3,263 = 111,5 : 54) und diese Menge ist also ein Aequivalent.

Das Gewichtsverhältniss, in welchem Stickstoff und Sauerstoff in der Salpetersäure zu einander stehen, ist auf folgende Weise zu finden. Man bringt in eine 2 Fuss lange, oder längere, einen halben Zoll weite Röhre *ab*, Fig. 114 — eine sogenannte Verbrennungsröhre aus sehr strengflüssi-

Fig. 114.



gem Glase — die bei *b* zugeschmolzen ist, zuerst ohngefähr 10 Grm. zweifach-kohlensaures Natron, darauf eine, mehrere Zoll lange Schicht von metallischem Kupfer, in der Form von Drehspähnen, dann eine gewogene Menge völlig ausgetrocknetes und gepulvertes salpetersaures Bleioxyd und füllt schliesslich die Röhre völlig mit Kupferdrehspähnen.

Die Röhre wird, wie es die Abbildung zeigt, in den schon mehrmals erwähnten Ofen aus Eisenblech gelegt und in der Mündung derselben

wird, mit Hülfe eines durchbohrten Korkes, die gekrümmte enge Gasleitungsröhre *cd* befestigt, welche in das Quecksilber der als Quecksilberwanne dienenden Porzellanschale *V* taucht. Der herabgehende Schenkel dieser Röhre muss eine ziemliche Länge besitzen, damit das Quecksilber nicht in die Röhre *a b* treten kann, wenn sich in dieser ein luftverdünnter Raum bilden sollte.

Das salpetersaure Bleioxyd entlässt beim Glühen alle Salpetersäure, zerlegt in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Gehen diese Zersetzungsproducte über glühendes Kupfer, so wird sowohl der freie Sauerstoff als auch der Sauerstoff der Untersalpetersäure von dem Kupfer aufgenommen und es bleibt nur Stickstoffgas zurück, das aufgefangen und gemessen werden kann.

Wollte man in dem auf angegebene Weise zusammengestellten Apparate ohne Weiteres die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds ausführen, so würde das Resultat unrichtig werden, weil sich die atmosphärische Luft, welche in dem Apparate enthalten ist, oder deren Stickstoff, dem Stickstoffgase aus der Salpetersäure beimengen würde. Es muss daher zuerst die Luft aus dem Apparate entfernt werden, und für diesen Zweck ist das zweifach-kohlensaure Natron hinten in die Röhre *a b* gebracht worden. Man nähert dieser Stelle der Röhre einige glühende Kohlen; das Salz entlässt einen Theil seiner Kohlensäure und diese verdrängt nach und nach alle Luft aus der Röhre. Man erkennt die vollständige Entfernung daran, dass eine über dem Quecksilber aufgefangene Probe des entweichenden Gases, von Kalilauge vollständig absorbirt wird. Der Apparat enthält dann nur Kohlensäuregas.

Man nimmt alsdann die Kohlen, welche zum Erhitzen des Kohlensäure-Salzes dienten, weg und erhitzt nun den ganzen vorderen Theil der Röhre, der mit den Kupferdrehspähnen gefüllt ist, zum lebhaften Glühen. Hierauf bewerkstelligt man, nach und nach, die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds durch glühende Kohlen und sammelt das auftretende Gas in dem graduirten, mit Quecksilber gefüllten Cylinder *C*, in welchen man eine genügende Menge concentrirte Kalilauge gebracht hat.

Nachdem das salpetersaure Bleioxyd vollständig zersetzt ist, sind die Röhren mit Stickstoffgas angefüllt, das nun ebenfalls in den Cylinder *C* getrieben werden muss. Man erhitzt daher zum zweiten Male die Stelle der Röhre, wo sich das Kohlensäure-Salz befindet; es erfolgt wieder Entwickelung von Kohlensäuregas, welches das Stickstoffgas vollständig verdrängt. Da das Kohlensäuregas von der Kalilauge absorbirt wird, so findet sich nach Beendigung des Versuchs nur Stickstoffgas in dem graduirten Cylinder *C*. Man hebt diesen aus dem Quecksilber, indem man die Oeffnung mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschliesst und bringt ihn in eine Wasserwanne, in welcher das Quecksilber und die Kalilauge ausfliessen und Wasser an deren Stelle tritt. Dann misst man das Volumen des Gases genau, notirt die Temperatur und den Barometerstand und reducirt das Volumen auf die Normaltemperatur, auf den Normalbarometerstand und auf den trockenen Zustand. Das reducirte Volumen, in Cubikcentimetern, multiplicirt mit dem Gewichte von 1 CC. Stickstoffgas (0,0012561 Grm.) ergiebt das Gewicht des Stickstoffs in der angewandten Menge des salpetersauren Bleioxyds.

Angenommen, man habe 2 Grammen salpetersaures Bleioxyd zu dem

Versuche angewandt und es seien 147,2 CC. Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 755,3mm B. erhalten worden, so beträgt das Volumen des Gases bei 0° C. 760mm B. im trockenen Zustande, da die Tension des Wassers bei 18° C. = 15,3mm:

$$\frac{147,2 \cdot (755,3 - 15,3)}{(1 + 0,003665 \cdot 18) \cdot 760} = \frac{147,2 \cdot 740}{1,0659 \cdot 760} = 134,5 \text{ CC.}$$ [1]).

134,5 CC. Stickstoffgas sind aber: 134,5 . 0,0012561 = 0,169 Grm. Stickstoff (0,16895 Grm.).

Nach der oben ermittelten Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds sind in 2 Grm. des Salzes enthalten: 0,6524 Grm. Salpetersäure. Darin wurden nun 0,169 Grm. Stickstoff gefunden, bleiben also für Sauerstoff 0,4834 Grm. Die procentische Zusammensetzung der Säure ist daher:

Stickstoff . .	25,9
Sauerstoff . .	74,1
	100,0.

In einem Aequivalente Salpetersäure, das ist in 54 Salpetersäure, sind hiernach enthalten:

Stickstoff . .	13,996
Sauerstoff . .	40,004
	54,000.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass 1 Aeq. Salpetersäure aus 1 Aeq. Stickstoff (14) und 5 Aeq. Sauerstoff (40) besteht. Wäre auch die Analyse weit weniger genau gewesen, hätten sich z. B. aus derselben für 54 Salpetersäure, für ein Aequivalent, nur 13 Stickstoff und 41 Sauerstoff berechnet, man würde doch in Betreff der Anzahl der Aequivalente Stickstoff und Sauerstoff nicht haben schwanken können. Die berechnete procentische Zusammensetzung der Säure ist nun:

Stickstoff . .	25,926
Sauerstoff . .	74,074
	100,000.

Stickstoffoxydul. — Formel: NO oder NO ($^{v}N_2O$); auch $N_2\Theta$. — In 100: Stickstoff 63,64, Sauerstoff 36,36. — Specifisches Gewicht des Gases, gefunden: 1,527 (atmosphärische Luft = 1), berechnet 1,524 (atmosphärische Luft = 1), 22 (Wasserstoffgas = 1), 1,375 (Sauerstoffgas = 1).

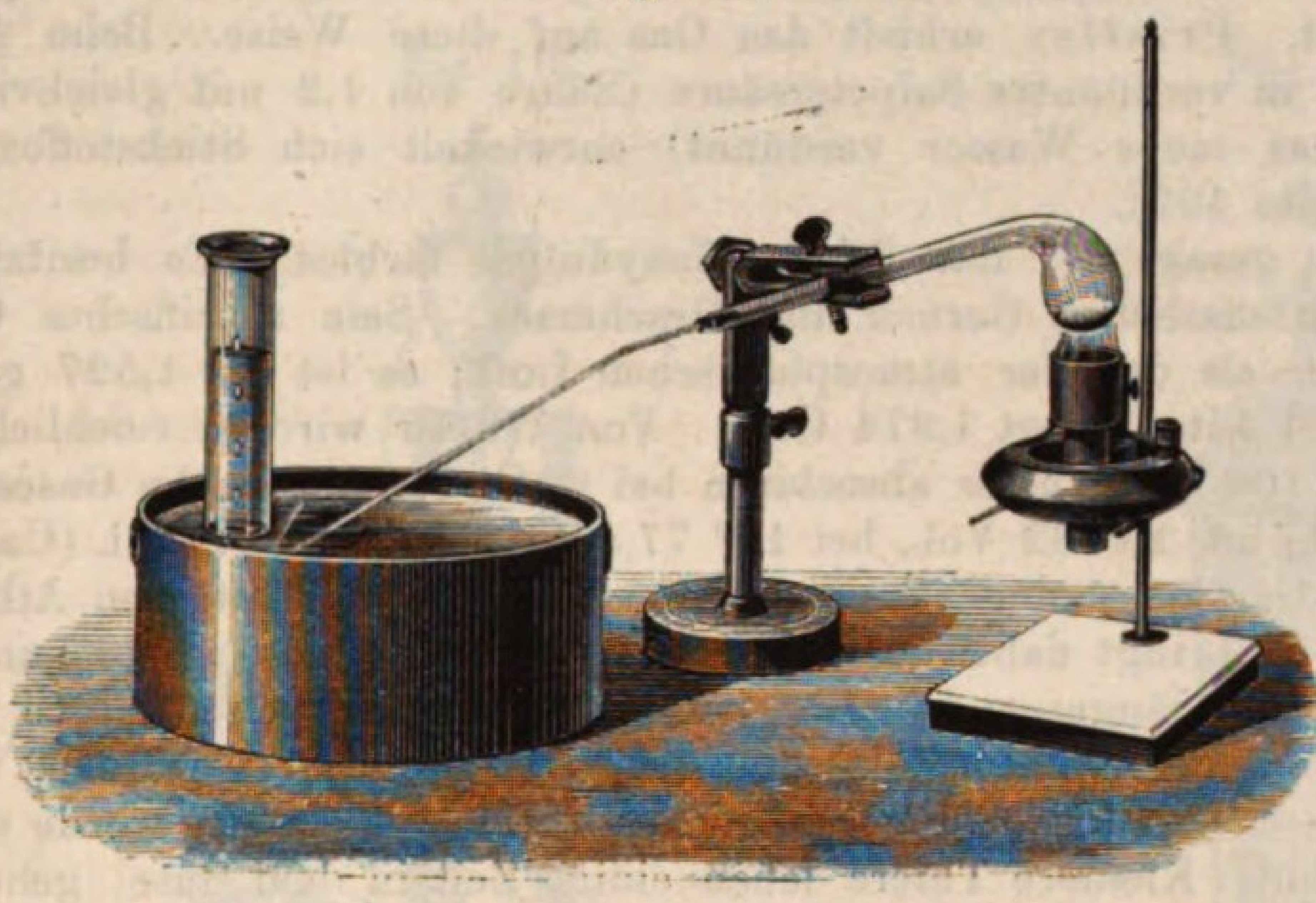
Das Stickstoffoxydul, wie oben Seite 366 gesagt, ein farbloses Gas, kommt in der Natur nicht vor. Es wurde von Pristley im Jahre 1776 entdeckt und von ihm dephlogistisirtes Salpetergas genannt; seine Zusammensetzung ermittelte H. Davy. Längere Zeit hindurch führte es den Namen oxydirtes Stickgas.

Man erhält Stickstoffoxydulgas sehr bequem durch Erhitzen von salpetersaurem Ammon: H_4NO, NO_5 in einer Retorte oder einem Kolben. Der

[1]) $V_0 = \frac{V \cdot (B - f)}{(1 + 0,003665 \cdot t) \cdot 760}$ (Seite 334 Anmerkung).

in Fig. 115 abgebildete Apparat kann dazu dienen; es ist indess zweckmässig, unter die Retorte, resp. den Kolben ein Drahtnetz zu legen, um

Fig. 115.



die Wärme zu mässigen und zu vertheilen. Das Salz schmilzt leicht und wird bei etwa 170° C. unter der Erscheinung des Siedens gerade auf in Stickstoffoxydul und Wasserdampf zerlegt.

Der Vorgang bei der Zersetzung des Salzes ist leicht verständlich; die 4 Aequivalente Wasserstoff des Salzes vereinigen sich mit 4 Aequivalenten Sauerstoff zu Wasser, die 2 Aequivalente Stickstoff mit den übrigen 2 Aequivalenten Sauerstoff zu Stickstoffoxydul:

$$H_4NO, NO_5 \text{ giebt: } 4\,HO \text{ und } 2\,NO.$$

Also wesentlich derselbe Process, wie bei der Zersetzung des salpetrigsauren Ammons, wobei Stickstoffgas resultirt (Seite 314); der Wasserstoff des Salzes wird durch den Sauerstoff des Salzes zu Wasser oxydirt. Wegen der Wärmeentwicklung, von welcher diese Oxydation begleitet ist, muss man die Temperatur durch Verkleinerung der Flamme möglichst niedrig halten, so dass immer nur gelindes Sieden stattfindet. Wird das Sieden stürmisch, so füllt sich das Entwicklungsgefäss mit Nebeln und es tritt neben Stickstoffoxydulgas viel Stickstoffgas auf, ja die Zersetzung kann in diesem Falle unter heftiger Explosion erfolgen. Das salpetersaure Ammon [1]) darf nicht Chlorammonium enthalten, es mischt sich sonst dem Gase Chlorgas bei.

Das Wasser der pneumatischen Wanne muss eine Temperatur von ohngefähr 30° C. haben, da das Gas von kaltem Wasser reichlich absorbirt wird. 4 Grm. des Salzes geben über 1 Liter Gas.

Stickstoffoxydulgas tritt auch bei manchen anderen chemischen Processen als Zersetzungsproduct auf, wird aber auf keinem anderen Wege so leicht und so rein erhalten, als auf dem beschriebenen. Dem Stickstoff-

[1]) Zur Bereitung des Salzes für unseren Zweck neutralisirt man reine, chlorfreie, verdünnte Salpetersäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammon, verdampft die Lösung, bis der Siedepunkt über 120° C. zu steigen beginnt und ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Nach dem Erkalten bildet das Salz einen festen Kuchen, den man zerschlägt.

oxydgase (NO_2) wird durch leicht oxydirbare Körper, z. B. durch fein zertheiltes Zink, durch Eisenfeile, durch Schwefelleber, Schwefligsäure-Salze u. s. w., die Hälfte des Sauerstoffs entzogen, so dass Stickstoffoxydul zurückbleibt. Pristley erhielt das Gas auf diese Weise. Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure (Säure von 1,2 mit gleichviel, oder noch etwas mehr Wasser verdünnt) entwickelt sich Stickstoffoxydulgas (vergl. Seite 407).

Wie gesagt ist das Stickstoffoxydulgas farblos. Es besitzt einen schwachen süsslichen Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist grösser als das der atmosphärischen Luft; es ist zu 1,527 gefunden worden. 1 Liter wiegt 1,974 Grm. Von Wasser wird es reichlich aufgenommen, 100 Vol. Wasser absorbiren bei 0° C. 130,5 Vol. des Gases, bei 5° 109,5 Vol., bei 10° 92 Vol., bei 15° 77,8 Vol., bei 20° 67 Vol. (Carius [1]).

Das Gas kann eingeathmet werden, unterhält lebhaft den Athmungsprocess. Es bringt dabei einen Zustand von Heiterkeit, Berauschung, hervor, aber bei längerem Einathmen erzeugt es sehr unangenehme Zufälle; heftige Nervenerregung, selbst Raserei sind beobachtet worden. Wegen der berauschenden Wirkung, die zuerst Davy wahrnahm, wurde es Lustgas genannt. Kleinere Thiere leben einige Zeit in dem Gase, gehen aber in Folge der sehr gesteigerten Lebensthätigkeit doch bald zu Grunde. — Für den Versuch, das Gas einzuathmen, bringt man dasselbe in eine grosse Blase (Fig. 42, Seite 203), an welche eine fast zollweite Röhre befestigt ist. Das Gas muss völlig rein sein; um jede Spur von Chlorgas und Stickstoffoxyd zu entfernen, lässt man es bei der Bereitung durch Waschflaschen mit Kalilauge und Eisenvitriollösung gehen.

Wie den Athmungsprocess unterhält das Gas auch den Verbrennungsprocess. Körper, welche in atmosphärischer Luft brennen, brennen meistens in Stickstoffoxydulgas mit erhöhtem Glanze. Ein glimmender Spahn, ein glimmender Wachsstock, entzünden sich in dem Gase, wie im Sauerstoffgas, weshalb es mit diesem Gase verwechselt werden kann (Seite 123). Die Entzündung erfolgt indess nicht so lebhaft und die Verbrennung nicht mit solchem Glanze wie in Sauerstoffgas. Brennender Schwefel, wenn er nicht stark erhitzt ist, erlischt in dem Gase, aber stark erhitzt verbrennt er; dies beweist, dass der Schwefel nur bei höherer Temperatur im Stande ist, dem Gase den Sauerstoff zu entziehen. Brennender Phosphor brennt aber darin fast wie in Sauerstoffgas.

Mit dem gleichen Volumen Wasserstoffgas giebt das Stickstoffoxydulgas ein Gemenge, das heftig explodirt, wenn es durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken entzündet wird, und in welchem auch Platinschwamm die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser veranlasst. Andere brennbare Gase, wie Kohlenwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Kohlenoxydgas werden ebenfalls durch den Sauerstoff des Stickstoffoxydulgases verbrannt. Kalium und Natrium, in dem Gase erhitzt, werden oxydirt, es bleibt Stickstoffgas zurück (siehe unten).

Leitet man das Gas durch eine lebhaft glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in Stickstoffgas und Sauerstoffgas (Favre und Silbermann).

Das Stickstoffoxydulgas gehört zu den Gasen, welche durch Druck

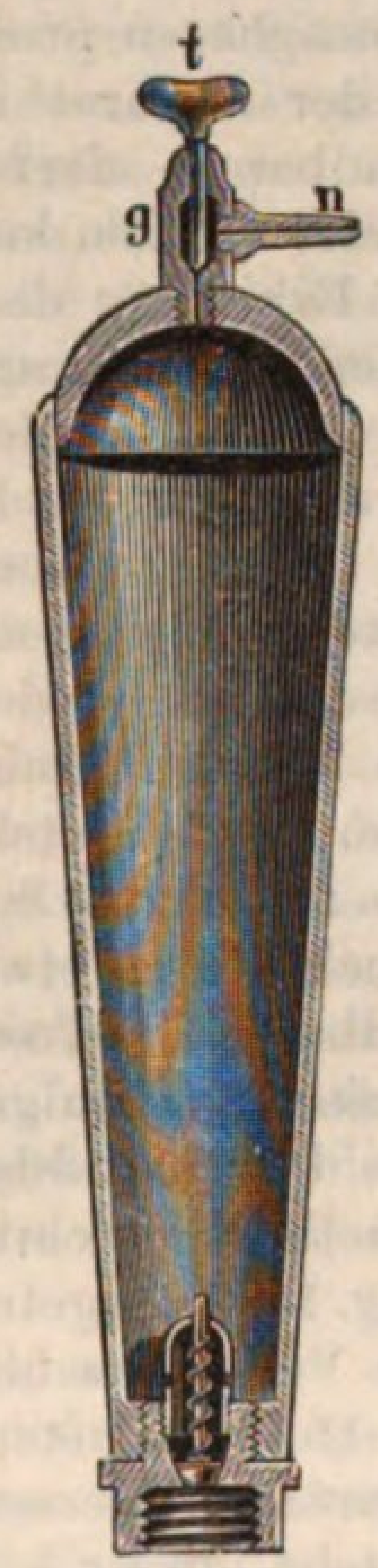
[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 139.

und Kälte zur Flüssigkeit verdichtet werden können. Man wendet jetzt zur Verdichtung durch Druck den Condensations-Apparat von Natterer an, von welchem Fig. 116 und 117 eine Ansicht giebt.

Fig. 116.



Fig. 117.



Das Rohr *l*, aus dem zähesten Schmiedeeisen, wie es zu den vorzüglichsten Gewehrläufen verwandt wird, ist der Stiefel einer Druckpumpe; es lässt sich nämlich in demselben der von Coulissen geleitete, gut gelidette Kolben *k*, mittelst Kurbel und Schwungrad auf und ab bewegen. Mit dem Stiefel ist oben die in Fig. 117 besonders abgebildete schmiedeeiserne Flasche durch Verschraubung verbunden, welche unten ein nach innen sich öffnendes Ventil hat. Seitlich befindet sich an dem Stiefel eine Tubulatur, und zwar so weit vom unteren Ende entfernt, dass deren Oeffnung beim tiefsten Stande des Kolbens über diesem liegt. Die Tubulatur steht durch ein Kautschukrohr *s* mit dem Gasreservoir in Verbindung; es wird daher jedesmal Gas in den Stiefel dringen, sobald der Kolben, bei seinem Gange nach unten, die Oeffnung passirt hat. Bei seinem Gange nach oben wird dann der Kolben, sobald er die Oeffnung passirt hat, das Gas in die schmiedeeiserne Flasche, die Condensationsflasche drängen, aus welcher zurückzutreten es durch das Ventil gehindert ist. In dem Maasse, als so das Gas in die Flasche gepresst wird, wird es dichter und dichter

und endlich verflüssigt. Um den Druck durch niedere Temperatur unterstützen zu können, ist die Flasche von dem urnenförmigen Behälter *p* umgeben, zur Aufnahme von Eis oder einer Kältemischung dienend.

Alle Theile des Apparats müssen mit grosser Sorgfalt gearbeitet sein, und die Condensationsflasche muss auf einen Druck von mehreren hundert Atmosphären probirt sein. Bei der Verdichtung des Stickstoffoxydulgases — der Apparat ist auch für andere Gase, namentlich Kohlensäuregas anwendbar — darf die Liderung des Kolbens nicht geölt sein, da Oel entzündet werden kann. Es ist zweckmässig, auch den Stiefel *l* abzukühlen, um Erhitzung desselben, in Folge der Reibung und Verdichtung, zu verhüten. Man umgiebt ihn mit einem Behälter, durch welchen kaltes Wasser geleitet werden kann. Auch die Kolbenstange kühlt man zweckmässig durch anspritzendes Wasser ab.

Als Gasreservoir, aus welchem der Apparat das Gas holt, dient am besten ein Gassack (Seite 155). Man bringt das Gas schon möglichst getrocknet in denselben und schiebt ausserdem noch zwischen ihn und das Kautschukrohr trocknende Röhren oder Flaschen ein. Feuchtes Gas kann zur Entstehung von Eis in der Condensationsflasche Veranlassung geben und das Spiel des Ventils hindern. Bei 0° C. bedarf das Gas eines Druckes von etwa 30 Atmosphären, um verdichtet zu werden, muss man es also auf $^1/_{30}$ seines Volumens zusammendrücken (Faraday). 300 Liter Stickstoffoxydulgas geben 400 CC. flüssiges Stickstoffoxydul.

Um das flüssige Stickstoffoxydul aus der Flasche zu bringen, wird dieselbe abgeschraubt und so schräg gehalten, dass die Flüssigkeit aus *n* (Fig. 117) ausgetrieben wird, nachdem die Schraube *t*, deren konisches Ende den Verschluss bewirkt, gelüftet ist. Man lässt das verflüssigte Gas in 10 bis 15 Centimeter lange, 3 bis 4 Centimeter weite, unten zugeschmolzene Glasröhren fliessen, die man durch grosse durchbohrte Körke gesteckt und mittelst dieser auf weitmündigen Gläsern (Präparatengläser) dicht so befestigt hat, dass der untere, zur Aufnahme der Flüssigkeit dienende Theil der Röhren in den Gläsern sich befindet. Der Boden dieser Gläser ist mit einer Schicht Chlorcalcium oder schwefelsäurehaltigem Bimsstein bedeckt, um die Luft trocken zu halten, es würde sich sonst, durch Gefrieren der Feuchtigkeit der Luft, ein Ueberzug von Reif auf den Röhren bilden und die Beobachtung des Inhalts der Röhren hindern. Der anfangs aus *n* in die Röhren ausströmende Theil des flüssigen Stickstoffoxyduls erstarrt, bald aber sammelt sich in den Röhren Flüssigkeit an.

Das flüssige Stickstoffoxydul ist farblos, sehr beweglich. Es hat, nach Andreef[1]), bei 0° C. das specif. Gewicht 0,937. In den Glasröhren hält es sich über eine halbe Stunde lang, selbst bei Luftzutritt. Jeder Tropfen bringt auf der Haut eine Brandwunde hervor. Beim Verdunsten erzeugt es grössere Kälte als flüssige Kohlensäure. Ein Bad aus flüssiger Kohlensäure verhält sich gegen flüssiges Stickstoffoxydul, wie ein heisses Bad, indem letzteres darin in lebhaftes Sieden kommt. In Folge des rapiden Verdunstens erstarrt, wie oben gesagt, ein Theil des verflüssigten Gases beim Austreten aus der Condensationsflasche. Der erstarrte Theil gleicht dem Schnee und verdampft rasch. Lässt man flüssiges Stickstoffoxydul auf einem Metallschälchen unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen, so erstarrt ein

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 11.

Theil ebenfalls zu einer schneeartigen Masse, ein anderer Theil aber zu farblosen, durchsichtigen Krystallen. Legt man in die im Vacuo verdampfende Flüssigkeit ein verschlossenes Röhrchen mit flüssigem Stickstoffoxydul, so wird dies zu einer farblosen, durchscheinenden, eisartigen Masse.

Der Erstarrungspunkt des flüssigen Stickstoffoxyduls liegt bei ohngefähr — 100° C.; der Siedepunkt unter gewöhnlichem Luftdrucke bei — 87,9° C. Bei — 88° C. verflüssigt sich also Stickstoffoxydulgas unter dem Drucke einer Atmosphäre, beträgt die Tension (Spannkraft) des verflüssigten Gases eine Atmosphäre. Bei — 62° C. ist die Tension 3,1 Atmosphären, bei — 40° C. 8,7 Atmosphären, bei 0° C., wie oben angegeben, gegen 30 Atmosphären. In ein glühendes Platinschälchen getröpfelt, verdampft das flüssige Stickstoffoxydul langsamer, als bei gewöhnlicher Temperatur (Leidenfrost's Versuch).

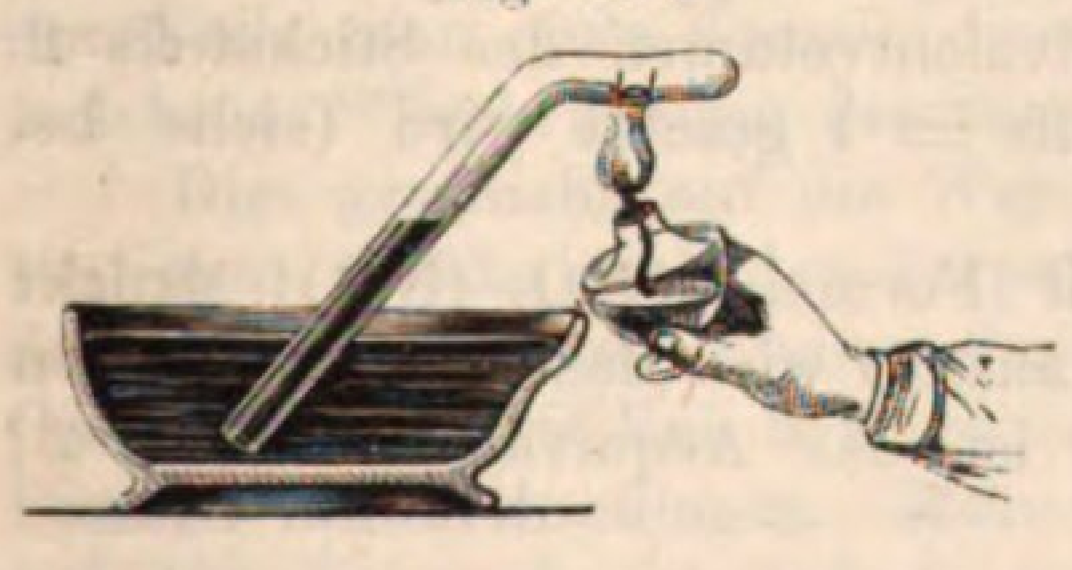
Metalle, welche man in flüssiges Stickstoffoxydul taucht, bringen ein Zischen hervor, wie glühendes Eisen in Wasser. Kalium schwimmt darauf, ohne Wirkung auszuüben; Quecksilber, das untersinkt, gefriert. Kohle, Schwefel, Phosphor, Jod wirken ebenfalls nicht darauf. Glühende Kohle schwimmt auf der Flüssigkeit und brennt mit lebhaftem Glanze. Man kann in derselben Röhre unten Quecksilber gefrieren und oben Kohle brennen lassen.

Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff mischen sich ohne zu gefrieren mit dem flüssigen Stickstoffoxydul; Salpetersäure, Schwefelsäure werden aber sogleich starr. Auch Wasser gefriert sogleich, veranlasst aber eine so plötzliche Dampfbildung, dass eine gefährliche Explosion eintreten kann [1]).

Man benutzt das flüssige Stickstoffoxydul, oder die Gemenge von diesem mit Aether oder mit Schwefelkohlenstoff, um sehr niedrige Temperaturen hervorzubringen. Beim Verdampfen des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff, im Vacuo, soll die Temperatur auf — 140° C. gefallen sein (Natterer).

Die Zusammensetzung des Stickstoffoxydulgases lässt sich auf folgende, von Gay-Lussac zuerst angewandte Weise leicht ermitteln. Man bringt ein gemessenes Volumen des Gases über Quecksilber in die oben gekrümmte Röhre, Fig. 118, schiebt eine Kugel Kalium, die an einem dünnen weichen Drahte befestigt ist, in den gekrümmten Theil und erhitzt sie mit der Lampe. Unter lebhaftem Erglühen zersetzt das Kalium das Gas, nimmt den Sauerstoff auf und lässt Stickstoffgas zurück. Im Momente der Zersetzung wird die Röhre heftig erschüttert, man muss sie deshalb fest mit der linken Hand halten, damit sie nicht aus dem Quecksilber geschleudert werde. Hat man nicht mehr als 10 CC. Gas in die Röhre gebracht, so ist Zertrümmerung derselben nicht zu befürchten. Nach beendeter Zersetzung misst man das zurückgeblie-

Fig. 118.



[1]) Faraday, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 157. Dumas, Bd. LXVIII, S. 324.

bene Volumen Gas abermals; man findet das Volumen unverändert, das heisst gleich dem eingebrachten Volumen, woraus folgt, dass 1 Vol. Stickstoffoxydulgas 1 Vol. Stickstoffgas enthält.

Das specifische Gewicht des Stickstoffoxydulgases, das Gewicht von 1 Vol. des Gases, ist, wie oben angegeben, gefunden worden zu 1,5270 zieht man davon ab, das Gewicht von 1 Vol. Stickstoffgas . . 0,9713

so bleibt . . 0,5557

für das Gewicht des in 1 Vol. Stickstoffoxydulgas enthaltenen Sauerstoffs. Dies ist fast genau $\frac{1,1056}{2} = 0,5528$, das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas. 1 Vol. Stickstoffoxydulgas entsteht daher aus der Vereinigung von 1 Vol. Stickstoffgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas; es findet bei der Vereinigung eine Verdichtung statt in dem Verhältnisse von $1^1/_2 : 1$, das ist 3 : 2.

Unter Anwendung der für Stickstoffgas und Sauerstoffgas gefundenen specifischen Gewichte, berechnet sich daher das specifische Gewicht des Stickstoffoxydulgases wie folgt:

1 Vol. Stickstoffgas . .	0,9713
$^1/_2$ „ Sauerstoffgas . .	0,5528
1 Vol. Stickstoffoxydulgas	1,5241 (berechnetes specif. Gewicht).

Die procentische Zusammensetzung berechnet sich zu 63,73 Stickstoff und 36,27 Sauerstoff (1,5241 : 0,9713 = 100 : 63,73; u. s. w.).

Dividirt man diese Zahlen durch die resp. Aequivalentgewichte (Atomgewichte) des Stickstoffs und Sauerstoffs, so erhält man:

$$\frac{63,73}{14} = 4,54 \text{ und } \frac{36,27}{8} = 4,53$$

was anzeigt, dass das Stickstoffoxydul Stickstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthält, in der Voraussetzung, dass N = 14 O = 8. Die einfachste Formel für die Verbindung ist also: NO. Da nun das Stickstoffoxydulgas aus 1 Vol. Stickstoffgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas entsteht, so erfüllt 1 Aeq. Stickstoff im Gaszustande einen doppelt so grossen Raum, als 1 Aeq. Sauerstoff, so ist das Aequivalentvolumen des Stickstoffs 2, wenn das Aequivalentvolum des Sauerstoffs = 1 gesetzt wird (siehe bei Wasser Seite 253).

Die Formel NO entspricht also der Formel: $^{\text{v}}NO_2$ ($\overset{\text{v}}{N}O$); drückt sie das Aequivalent des Stickstoffoxyduls aus, so wird das Aequivalent von 2 Vol. Stickstoffoxydulgas gebildet, so ist das Aequivalentvolumen 2; denn:

2 Vol. Stickstoffgas	1,9426
1 Vol. Sauerstoffgas	1,1056
2 Vol. Stickstoffoxydulgas . .	3,0482.

Die Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Aequivalent und Volumen, welche bei dem Wasser angestellt sind (Seite 254 u. f.) gelten auch für Stickstoffoxydul. Sollen 4 Vol. Stickstoffoxydulgas ein Aequivalent Stickstoffoxydul sein, weil 4 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas und 4 Vol.

Ammoniakgas ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure ($^vH_2\,^vCl_2$) und Ammoniak ($^vH_6\,^vN_2$) sind, so muss die Formel für Stickstoffoxydul verdoppelt werden, also N_2O_2 ($^vN_4O_2$) geschrieben werden.

Genügt man der Volumentheorie, indem man Θ (16) = 1 Vol. Sauerstoffgas nimmt, so wird die Formel für Stickstoffoxydul $N_2\Theta$; diese entspricht 2 Vol. Stickstoffoxydulgas und steht im Einklange mit den Formeln $H_2\Theta$ (Wasser) HCl (Chlorwasserstoffsäure) H_3N (Ammoniak), welche in diesem Falle auch 2 Vol. ausdrücken. Die Formel $N_2\Theta$ ist die Molecularformel, bezeichnet 1 Molecül Stickstoffoxydul, das aus 2 Atomen Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Es ist oben die Zahl 1,5241 das berechnete specifische Gewicht des Stickstoffoxydulgases genannt worden. Diese Zahl ist aus dem gefundenen specifischen Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases berechnet. Nimmt man aber das aus dem Atomgewichte des Stickstoffs berechnete specifische Gewicht des Stickstoffgases: 0,9674 (das 14fache des specifischen Gewichts des Wasserstoffgases, dies gleich $^1/_{16}$ des specifischen Gewichts des Sauerstoffgases), so berechnet sich das specifische Gewicht des Gases zu 1,5202, nämlich:

1 Vol. Stickstoffgas	0,9674
$^1/_2$ „ Sauerstoffgas	0,5528
1 Vol. Stickstoffoxydulgas . .	1,5202.

Ausser durch Zersetzung mittelst Kalium kann die Zusammensetzung des Stickstoffoxydulgases auf andere Weise gefunden werden, nämlich durch Verpuffen mit Wasserstoffgas im Eudiometer. Angenommen, man habe in das Eudiometer gebracht:

100 Vol. Stickstoffoxydulgas
150 Vol. Wasserstoffgas

250 Vol. Gas,

man lasse dann den elektrischen Funken durchschlagen und messe dann das Volumen wieder, so wird es 150 Vol. betragen.

Wären Stickstoffgas und Sauerstoffgas in dem Gase nur gemengt, wie in der atmosphärischen Luft, nicht chemisch verbunden, so würde $^1/_3$ des verschwundenen Volumens aus Sauerstoff bestehen. Das ist aber nicht der Fall; man muss deshalb direct die Menge des Wasserstoffs ermitteln, welche zur Verbrennung des Sauerstoffs diente.

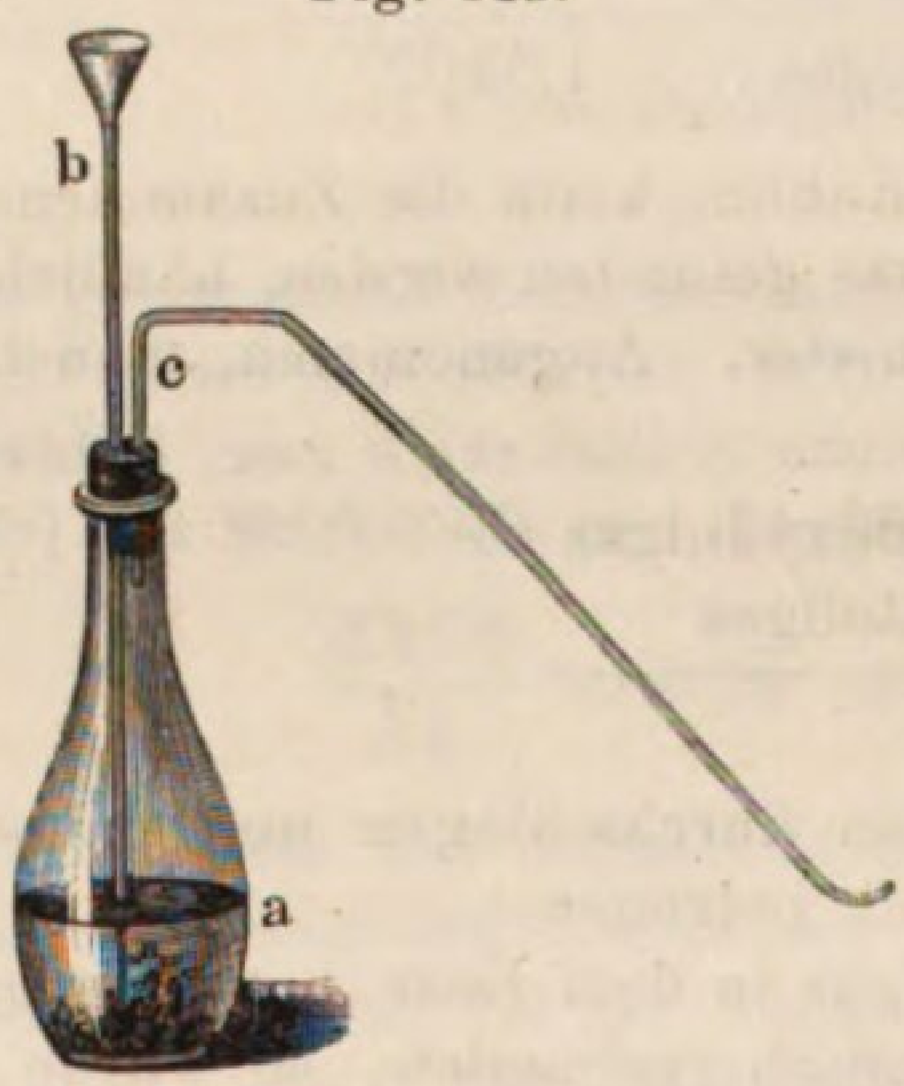
Dies geschieht auf die Weise, dass man die Menge des Wasserstoffs bestimmt, welche nach der Verpuffung noch übrig ist. Man bringt 50 Vol. Sauerstoffgas in das Eudiometer, so dass also das Gesammtvolumen des Gasgemisches 200 Vol. beträgt, und lässt nun nochmals den elektrischen Funken hindurchschlagen. Man wird nach der Verpuffung das Gemisch auf 125 Vol. reducirt finden; es sind also 75 Vol. verschwunden. Von diesen kommen 50 Vol. auf Wasserstoffgas, 25 Vol. auf Sauerstoffgas. In den 150 Vol. Gas, welche nach der ersten Verpuffung zurückbleiben, waren also noch 50 Vol. Wasserstoffgas enthalten und es bleiben also für Stickstoffgas 100 Vol. Da nun im Anfange 150 Vol. Wasserstoffgas zugesetzt worden waren, so sind 100 Vol. durch den Sauerstoff des Stickstoffoxydulgases verbrannt worden und 100 Vol. dieses Gases sind daher gebildet, aus 100 Vol. Stickstoffgas und 50 Vol. Sauerstoffgas.

Stickstoffoxyd. — Formel: NO_2 (NO_2 oder $^{v}N_2O_2$); auch $N\Theta$. — In 100: Stickstoff 46,66, Sauerstoff 53,34. — Specifisches Gewicht des Gases: 1,039 (gefunden, Luft = 1); 1,03845 (berechnet aus dem specifischen Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases; Luft = 1); 1,0365 (berechnet aus den Atomgewichten des Stickstoffs und Sauerstoffs; Luft = 1); 16,5 (berechnet, Wasserstoffgas = 1).

Das Stickstoffoxyd, ein farbloses Gas, das bei der Einwirkung vieler Metalle, überhaupt oxydirbarer Körper, auf Salpetersäure auftritt, scheint zuerst von Hales beobachtet zu sein; Pristley, der zuerst seine Eigenschaften genau studirte, nannte es Salpetergas; von anderen Chemikern, die sich später mit dem Gase beschäftigten, ist vorzüglich H. Davy zu erwähnen. In der Natur kommt es nicht vor, kann es nicht vorkommen, da es beim Zusammentreffen mit Sauerstoffgas, also auch mit atmosphärischer Luft, rothen Untersalpetersäuredampf bildet. Dadurch unterscheidet sich das Gas von allen anderen Gasen.

Man verschafft sich am gewöhnlichsten Stickstoffoxydgas durch Einwirkung von Kupfer (zerschnittenem Kupferblech) auf Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht. Zur Entwicklung des Gases dient einer von den Apparaten, welche zur Entwicklung von Wasserstoffgas benutzt werden (Seite 191 u. f.), z. B. der einfache Apparat Fig. 119. Man giebt das Kupferblech in die Flasche und giesst nach und nach die Salpetersäure ein. Das Gas lässt sich ohne erheblichen Verlust über Wasser sammeln und aufbewahren. Waschflasche ist dann nicht nöthig, da das Wasser der Wanne dieselbe ersetzt. Man wartet mit dem Ansammeln des Gases bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe in der Entwicklungsflasche, dann ist alle Luft verdrängt.

Fig. 119.



Bei der Wechselwirkung zwischen Salpetersäure und Kupfer oxydiren 3 Aeq. Sauerstoff der Salpetersäure 3 Aeq. Kupfer zu Kupferoxyd, und Stickstoffoxyd wird frei. Das Kupferoxyd verbindet sich, so wie es entsteht, mit unzersetzter Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

3 Cu und 4 HO, NO_5 geben: 3 (CuO, NO_5) und NO_2 und 4 HO.

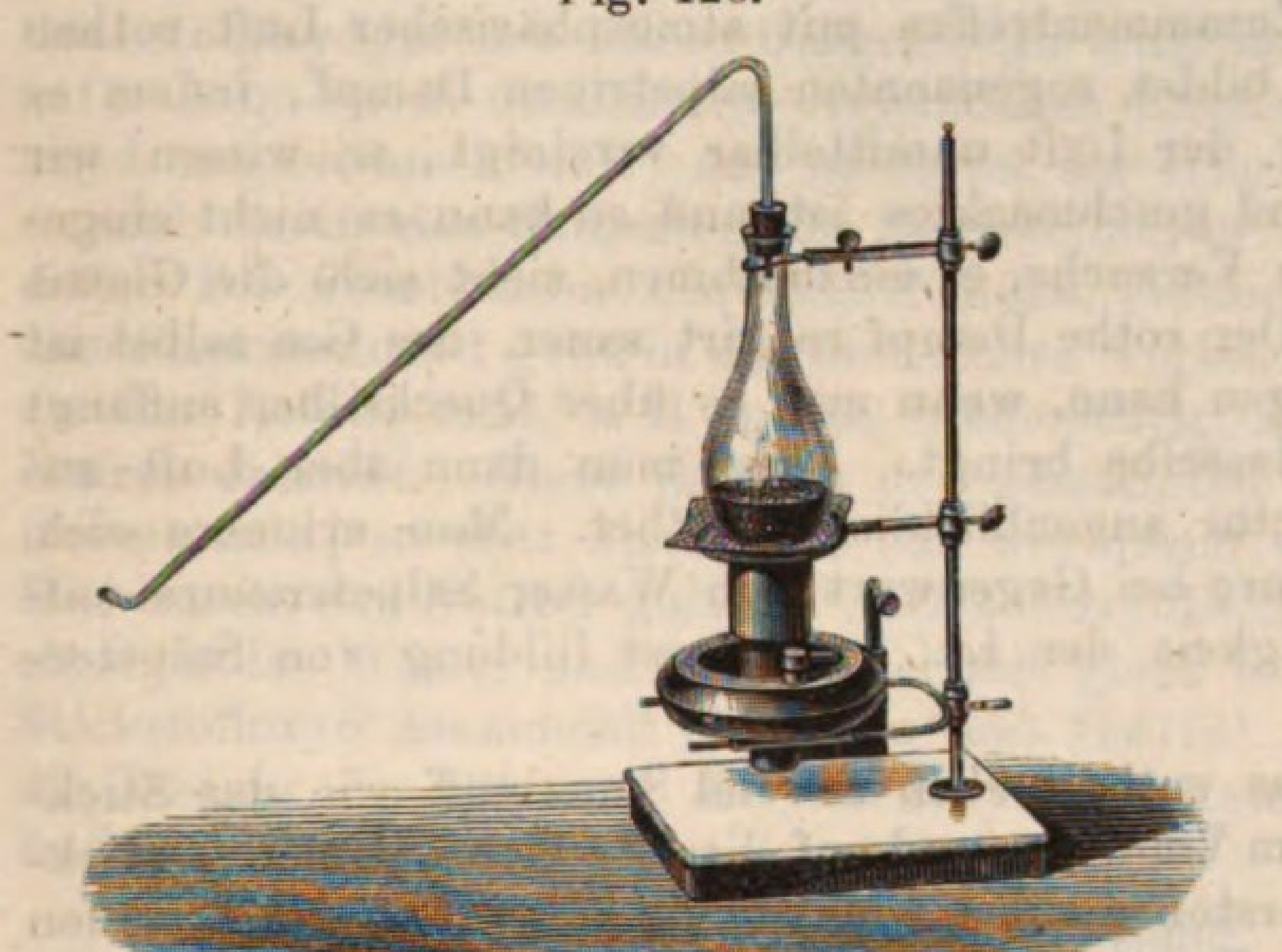
Soll das Gas möglichst rein erhalten werden, so darf die Salpetersäure nicht stärker sein, als angegeben, und muss die Entwicklung ohne beachtenswerthe Temperaturerhöhung erfolgen; im anderen Falle giebt die Salpetersäure mehr als 3 Aeq. Sauerstoff an das Kupfer ab, es mischt sich dem Stickstoffoxydgase Stickstoffgas bei. Durch Einstellen der Entwicklungsflasche in kaltes Wasser, oder Eingiessen von Wasser in dieselbe, lässt sich eintretende Temperaturerhöhung mässigen.

Wird das Gas nicht über Wasser aufgefangen, so lässt man es durch eine Waschflasche gehen, welche Natronlauge enthält und, wenn es trocken

sein muss, dann noch durch eine Röhre, in welcher sich Stücken Aetzkali befinden.

Nach Regnault wird sehr reines Stickstoffoxydgas erhalten, wenn man Salpeter mit einer sauren Lösung von Eisenchlorür erwärmt, wozu der Apparat Fig. 120 geeignet ist. Man theilt eine gewisse Menge von Salzsäure in zwei gleiche Theile, löst in dem einen Theile eiserne Nägel oder Eisenfeile auf, um eine Lösung von Eisenchlorür zu erhalten, mischt den andern Theil der Säure zu und schüttet den Salpeter in das Gemisch.

Fig. 120.



Der Process, welchem das Stickstoffoxydgas in diesem Falle seine Entstehung verdankt, veranschaulicht sich auf folgende Weise:

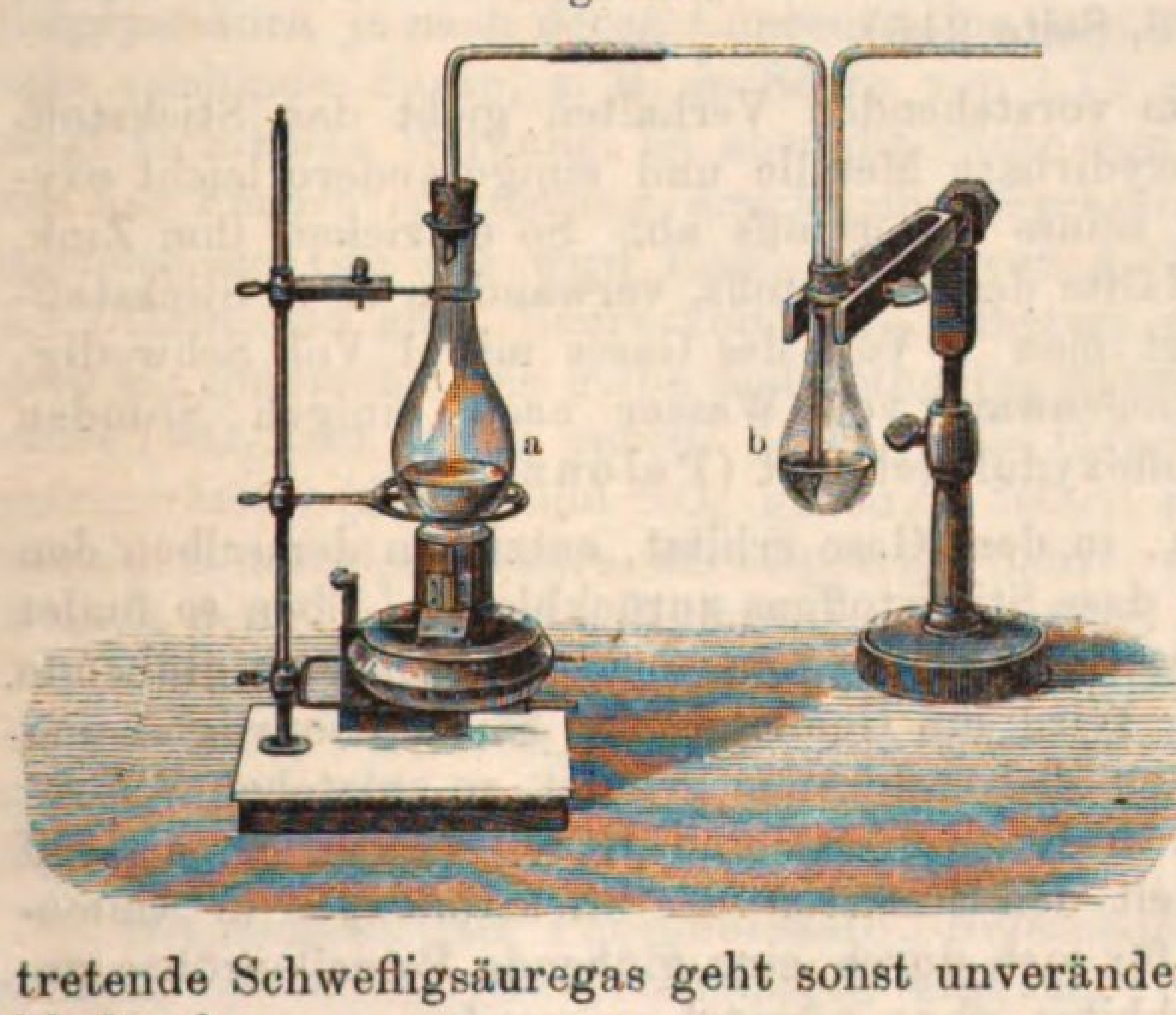
$$6\ FeCl \text{ und } KaO, NO_5 \text{ und } 4\ HCl \text{ geben: } 3\ Fe_2Cl_3 \text{ und } KaCl \text{ und } 4\ HO \text{ und } NO_2.$$

Vollkommen reines Stickstoffoxydgas resultirt ferner, wenn man Schwefligsäuregas in erwärmte verdünnte Salpetersäure leitet:

$$3\ SO_2 \text{ und } HO, NO_5 + \text{Wasser geben: } 3\ (HO, SO_3) \text{ und } NO_2.$$

3 Aeq. schwefliger Säure werden, wie man sieht, durch 3 Aeq. Sauerstoff der Salpetersäure in 3 Aeq. Schwefelsäure verwandelt, in Folge davon tritt Stickstoffoxyd auf. Der Apparat Fig. 121 kann benutzt werden.

Fig. 121.



In den Kolben *a* kommen die Materialien zur Entwicklung von schwefliger Säure, nämlich zerschnittenes Kupferblech und concentrirte Schwefelsäure, in den Kolben *b* wird Salpetersäure von etwa 1,15 specifischem Gewichte gegeben. Der Kolben *b* wird durch eine untergestellte Lampe mässig erwärmt, das beim Erhitzen des Kolbens auftretende Schwefligsäuregas geht sonst unverändert durch die Salpetersäure hindurch.

Die Versuche, das Stickstoffoxydgas zu verflüssigen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Wie alle nicht verdichtbaren Gase wird es von Wasser nur in geringer Menge absorbirt; 100 Vol. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 5 Vol. des Gases auf.

Da das Gas beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft rothen Untersalpetersäuredampf bildet, sogenannten salpetrigen Dampf, indem es sich mit dem Sauerstoffe der Luft unmittelbar vereinigt, so wissen wir nicht, ob es geruchlos und geschmacklos ist und so kann es nicht eingeathmet werden. Bei dem Versuche, es einzuathmen, zieht sich die Glottis krampfhaft zusammen. Der rothe Dampf reagirt sauer, das Gas selbst ist nicht sauer, wie man zeigen kann, wenn man es über Quecksilber auffängt und Lackmustinctur in dasselbe bringt. Lässt man dann aber Luft zutreten, so wird die Tinctur augenblicklich geröthet. Man erinnere sich, dass aus Untersalpetersäure bei Gegenwart von Wasser Salpetersäure entsteht; schon die Feuchtigkeit der Luft veranlasst Bildung von Salpetersäure.

Das Stickstoffoxydgas enthält eben so viel Sauerstoff wie das Stickstoffoxydulgas, in gleichem Volumen, und auf dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff doppelt so viel Sauerstoff als das Stickstoffoxydulgas, aber die beiden Elemente sind im Stickstoffoxydgase fester mit einander verbunden, als im Stickstoffoxydulgase, der Sauerstoff wird deshalb im Allgemeinen von ersterem weniger leicht an brennbare Körper abgegeben. Eine brennende Kerze, brennender Schwefel, brennendes Wasserstoffgas verlöschen in dem Gase. Ein Gemenge von dem Gase und Wasserstoffgas wird nicht durch den elektrischen Funken, oder durch eine Flamme, zum Explodiren gebracht. Phosphor lässt sich in dem Gase schmelzen und mit glühendem Drahte berühren, ohne sich zu entzünden, aber angezündeter Phosphor brennt darin mit starkem Glanze. Ein Gemisch von Wasserstoffgas und Stickstoffoxydgas brennt in der Luft mit grünlicher Flamme; ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickstoffoxydgas verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Man lässt zu letzterem Versuche das Gas durch ein Fläschchen gehen, worin Schwefelkohlenstoff, oder mit diesem befeuchtete Baumwolle enthalten ist (Fig. 58, Seite 216).

Im Gegensatz zu dem vorstehenden Verhalten giebt das Stickstoffoxydgas an einige leicht oxydirbare Metalle und einige andere leicht oxydirbare Körper die Hälfte seines Sauerstoffs ab. So entziehen ihm Zink, Eisen, Schwefelleber die Hälfte des Sauerstoffs, verwandeln es in Stickstoffoxydul (siehe dies). Mengt man 2 Vol. des Gases mit 1 Vol. Schwefligsäuregas, so werden bei Gegenwart von Wasser nach einigen Stunden Schwefelsäure und Stickstoffoxydul gebildet (Pelouze).

Kalium oder Natrium, in dem Gase erhitzt, entziehen demselben den Sauerstoff vollständig, so dass Stickstoffgas zurückbleibt. Eben so findet vollständige Zersetzung des Gases statt, wenn man es durch eine glühende Röhre über Kupfer leitet. Wird ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, so entstehen Wasser und Ammoniak (NO_2 und $5\ H = 2\ HO$ und H_3N). Auch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt den Stickstoff des Stickstoffoxyds in Ammoniak. Lässt man das Gas für sich durch eine glühende Porzellanröhre gehen, so erträgt es Rothglühhitze, ohne zersetzt zu werden.

Zu den auffallendsten Eigenschaften des Stickstoffoxydgases gehört die Eigenschaft, von Eisenvitriollösung (Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul) vollständig absorbirt zu werden, indem sich die Lösung dabei dunkel, fast schwarz färbt. Man kann daher durch Eisenvitriollösung das Stickstoffoxydgas aus einem Gasgemenge entfernen. Peligot fand, dass auf 4 Aeq. des in der Lösung vorhandenen Eisenoxyduls 1 Aeq. Stickstoffoxyd aufgenommen wird, das ist soviel, als erfordert wird, um das Eisenoxydul durch den Sauerstoff des Stickstoffoxyds in Eisenoxyd zu verwandeln. Die Constitution der entstehenden Verbindung ist nicht gekannt. Das Stickstoffoxyd geht in die unlöslichen Verbindungen ein, welche man aus der Lösung fällt, z. B. in den Niederschlag, der durch phosphorsaures Natron entsteht. Giebt man zu der gesättigten Lösung Natronlauge im Ueberschuss, so tritt Ammoniak auf, wie durch den Geruch zu erkennen. Das durch das Natron gefällte stickstoffoxydhaltige Eisenoxydul zersetzt nämlich das Wasser und der Wasserstoff giebt *in statu nascendi* mit dem Stickstoffoxyd Ammoniak (Fordos und Gélis). Beim Erhitzen entlässt die Lösung das Gas und die Eisenoxydulsalzlösung zeigt sich fast unverändert.

Auf das Verhalten der Eisenvitriollösung gegen Stickstoffoxydgas gründet sich das Seite 413 besprochene Verfahren Richemont's, Salpetersäure nachzuweisen. Giebt man zu der Lösung des Eisenoxydulsalzes Salpetersäure, so entweicht das, in Folge der Oxydation des Eisenoxyduls freiwerdende Stickstoffoxyd nicht sogleich, sondern bleibt gelöst und färbt die Flüssigkeit dunkel, so lange nicht das Oxydul vollständig in Oxyd umgewandelt ist. Wenn der letzte Theil des Oxyduls zu Oxyd wird, entwickelt sich stürmisch Stickstoffoxydgas und geht die dunkle Farbe der Flüssigkeit in die rothgelbe der Eisenoxydsalzlösung über.

Wie Eisenvitriollösung verhalten sich auch die Lösungen anderer Eisenoxydulsalze, so wie die Lösungen des entsprechenden Chlorürs, Bromürs u. s. w. gegen Stickstoffoxydgas.

Sehr interessant ist die Wirkung, welche das Stickstoffoxydgas auf Salpetersäure, je nach deren Concentration ausübt. Leitet man das Gas in sehr verdünnte Säure, z. B. in Säure von 1,15 specifischem Gewichte, so zeigt sich keine Wirkung, ist aber die Säure concentrirter, so erfolgt, wie aus der Farbenveränderung ersichtlich, Wechselwirkung. Säure von 1,25 specifischem Gewicht wird blau, Säure von 1,35 wird grün; Säure von 1,45 färbt sich gelb, Säure von noch höherem specifischen Gewicht rothgelb bis gelbroth. Die gelbe und rothgelbe Säure enthalten Untersalpetersäure (NO_2 und $2\,NO_5$ geben: $3\,NO_4$); die blaugefärbte Säure enthält salpetrige Säure ($2\,NO_2$ und NO_5 geben: $3\,NO_3$); in der grünen Säure sind sowohl Untersalpetersäure als salpetrige Säure vorhanden. Die Verschiedenheit der Wirkung des Stickstoffoxyds auf die Salpetersäure wird durch den Betrag des Gehalts an Wasser in der letzteren bedingt, wie sich aus dem ergiebt, was Seite 396 über die Wirkung des Wasser auf die rothe rauchende Salpetersäure, der untersalpetersäurehaltigen Salpetersäure, gesagt worden ist.

Mit concentrirter Phosphorsäure, Arsensäure, Weinsäure, Essigsäure soll das Stickstoffoxyd Verbindungen eingehen, welche durch Wasser zersetzt werden (Reinsch). Es mag schon hier bemerkt werden, dass das

was man früher für eine Verbindung von Schwefelsäure und Stickstoffoxyd nahm, eine solche Verbindung nicht ist.

Das Stickstoffoxydgas ist eine Quelle von Salpetersäure, da es mit dem Sauerstoffe der Luft Untersalpetersäure bildet, welche durch Wasser in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxydgas zerfällt. Wird nun letzteres auch zu Untersalpetersäure, wird diese ebenfalls durch Wasser zerlegt und geht es so fort, so erfolgt schliesslich die vollständige Verwandlung des Stickstoffoxyds in Salpetersäure durch den Sauerstoff der Luft. Auf diesen Process gründet sich wesentlich das Verfahren der Fabrikation der sogenannten englischen Schwefelsäure (siehe diese).

In früherer Zeit wurde das Stickstoffoxydgas als eudiometrische Substanz benutzt, als Mittel zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft (Seite 342). Genaue Resultate sind damit nicht zu erhalten. Abgesehen davon, dass es nicht leicht ist, Stickstoffoxydgas vollkommen frei von Stickstoffgas (auch wohl Stickstoffoxydulgas) darzustellen, lässt sich aus der Volumenverminderung, welche ein Gemisch gemessener Volumina Luft und Stickstoffoxydgas über Wasser erleidet, der Sauerstoffgehalt der Luft nicht ersehen. Das Stickstoffoxydgas nimmt zwar den Sauerstoff aus der Luft vollständig weg, aber es verbindet sich mit diesem nicht unter allen Umständen in demselben Verhältnisse. Bei einem Ueberschusse an Stickstoffoxydgas, wie er angewandt werden muss, entstehen neben Untersalpetersäure grössere oder kleinere Mengen von salpetriger Säure. Entfernt man den Antheil Stickstoffoxydgas, welcher nicht zur Entziehung des Sauerstoffs verbraucht wurde, durch Eisenvitriollösung, so öffnet man eine neue Quelle von Fehlern. Ich will bemerken, dass bei Gegenwart von starken alkalischen Basen, z. B. Kalilauge, sich Sauerstoff und Stickstoffoxydgas genau in dem Volumenverhältnisse von 1 : 4 vereinigen sollen, nämlich salpetrige Säure bilden sollen, welche an das Kali tritt (siehe salpetrige Säure).

Die Zusammensetzung des Stickstoffoxydgases lässt sich mittelst Kaliums ganz auf dieselbe Weise finden, wie die des Stickstoffoxydulgases (Seite 427). Nach der Zersetzung des Gases durch Kalium zeigt sich das Volumen desselben auf die Hälfte reducirt, so dass also 1 Vol. Stickstoffoxydgas $^1/_2$ Vol. Stickstoffgas enthält.

Zieht man von dem specifischen Gewichte des Gases . . .	1,039
das halbe specifische Gewicht des Stickstoffgases ab $\left(\frac{0,971}{2}\right)$. .	0,485
so bleibt	0,554

was nahe genug die Hälfte des specifischen Gewichts des Sauerstoffgases ist $\left(\frac{1,1056}{2} = 0,5528\right)$.

1 Vol. Stickstoffoxydgas ist also entstanden aus

$^1/_2$ Vol. Stickstoffgas	0,4856
$^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas	0,5528
das berechnete specif. Gewicht ist	1,0384.

Gleiche Volumina Stickstoffgas und Sauerstoffgas sind daher im Stickstoffoxydgase ohne Verdichtung vereinigt; das Volumen der Verbindung ist gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile. Dies zeigt sich stets, wenn gleiche Volumina gasförmiger Elemente sich verbinden.

Die procentische Zusammensetzung berechnet sich zu 46,76 Stickstoff und 53,24 Sauerstoff. Dividirt man diese Zahlen durch die resp. Aequivalentgewichte Stickstoff und Sauerstoff, so erhält man:

$$\frac{46,76}{14} = 3,34, \quad \frac{53,24}{8} = 6,65.$$

Die Quotienten zeigen an, dass im Stickstoffoxyde auf 1 Aeq. Stickstoff 2 Aeq. Sauerstoff kommen. Der Formel: NO_2 ($'N_2O_2$) entsprechen:

2 Vol. Stickstoffgas . .	1,9348 (aus dem Aequivalente berechnet)
2 Vol. Sauerstoffgas . .	2,2112
4 Vol. Stickstoffoxydgas .	4,1460.

Ein Aequivalent Stickstoffoxyd (30) wird also von 4 Vol. Stickstoffoxydgas gebildet, das Aequivalentvolumen ist 4. Das aus dem Aequivalente berechnete specifische Gewicht des Gases ist: $\frac{4,146}{4} = 1,0365$.

Der Formel: $N\Theta$ entsprechen:

1 Vol. Stickstoffgas . . .	0,9674 oder 14
1 Vol. Sauerstoffgas . . .	1,1056 oder 16
2 Vol. Stickstoffoxydgas .	2,0730 oder 30.

Das Aequivalentvolumen (Atomvolumen, Molecularvolumen) besteht dann aus 2 Volumen (siehe bei Stickstoffoxydul).

Untersalpetersäure. — Anhydrid, wasserfreie Säure: Formel: NO_4 oder NO_4 ($'N_2O_4$) auch $N\Theta_2$. — Aequivalent und Atomgewicht: 46 oder 575. In 100: Stickstoff 30,43, Sauerstoff 69,57.

Das Untersalpetersäureanhydrid ist, je nach der Temperatur, starr, krystallisirt, farblos, oder flüssig, oder ein braunrother Dampf.

Von Untersalpetersäure rührt der rothe Dampf her, welcher sich bildet, wenn Stickstoffoxydgas in atmosphärische Luft tritt; das Stickstoffoxydgas und das Sauerstoffgas vereinigen sich direct zu Untersalpetersäure, welche dampfförmig dem Stickstoffgase der Luft beigemengt bleibt. In Folge dieser unmittelbaren Vereinigung des Stickstoffoxydgases und des Sauerstoffgases der Luft zu Untersalpetersäure zeigt sich der rothe Dampf, wenn oxydirbare Körper, z. B. Metalle, unter gewöhnlichen Umständen mit Salpetersäure behandelt werden (Seite 405). Deshalb und weil bei den älteren Methoden der Bereitung der Salpetersäure eine bedeutende Menge Untersalpetersäuredampf sich entwickelt, ist die Untersalpetersäure so lange bekannt wie die Salpetersäure. Der rothe Dampf wurde aber für Salpetersäuredampf gehalten, später als salpetrichter Dampf unterschieden; die wahre Natur, die Eigenschaften und Zusammensetzung ermittelten Gay-Lussac und Dulong und später Peligot.

Wie gesagt, vereinigen sich Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas direct zu Untersalpetersäureanhydrid und zwar in dem Volumen-Verhältnisse

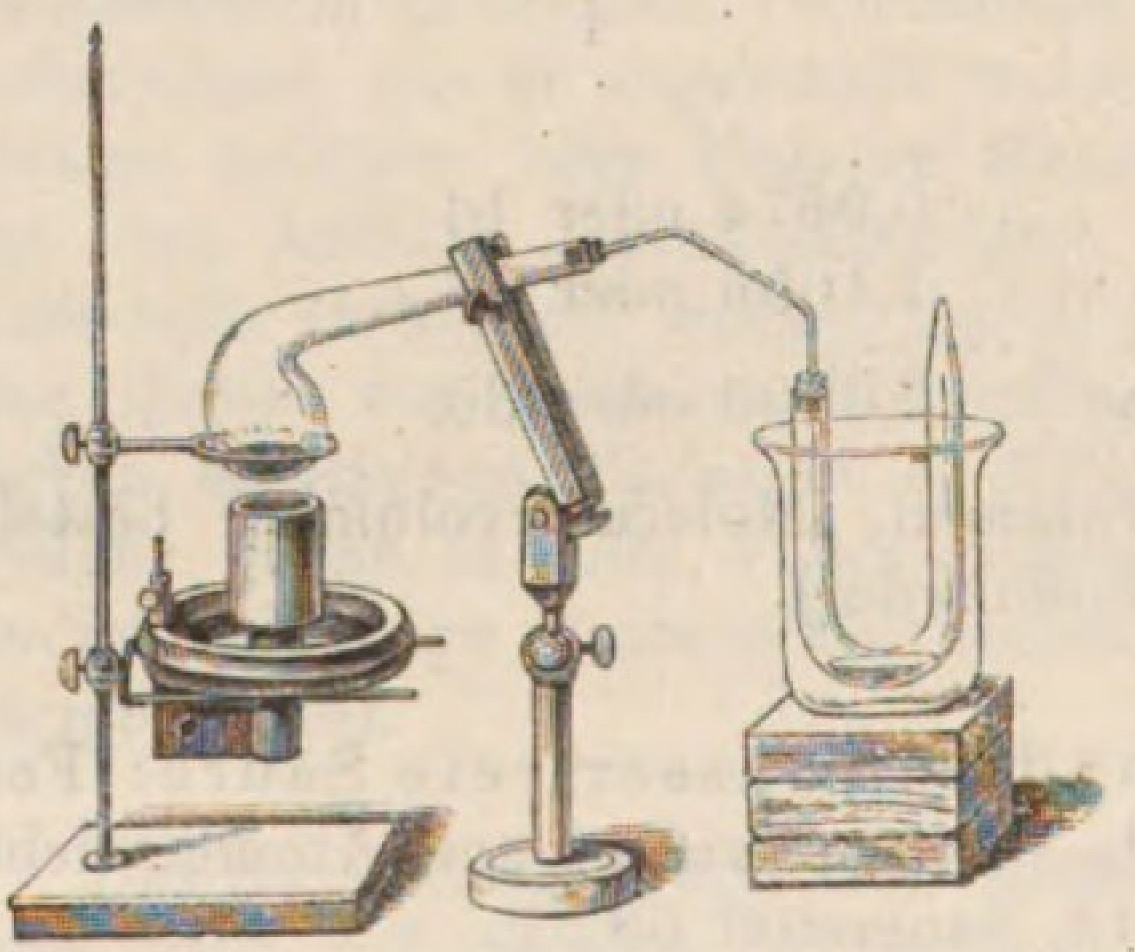
2 : 1. Dulong zuerst verdichtete den Untersalpetersäuredampf zu Flüssigkeit. Er liess 2 Vol. Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zusammentreten und durch eine auf — 20° C. erkältete Röhre gehen; es resultirte eine grünliche Flüssigkeit, welche beim Umgiessen gelb wurde. Peligot [1]) fand später, dass das Anhydrid starr krystallinisch, farblos erhalten wird, wenn man die Gase, ehe man sie zusammentreten lässt, auf das vollständigste trocknet, durch Röhren leitet, welche Aetzkali enthalten. Bei der Bereitung der Untersalpetersäure auf diesem Wege darf Stickstoffoxydgas nicht überschüssig sein, es entsteht sonst neben Untersalpetersäure salpetrige Säure; ein Ueberschuss an Sauerstoffgas schadet nicht.

Am bequemsten erhält man das Untersalpetersäureanhydrid, nach Gay-Lussac's Vorgange, durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd. Das Salz entlässt bei anfangender Glühhitze alle Salpetersäure, zersetzt in Untersalpetersäure und Sauerstoff, es bleibt Bleioxyd zurück:

$$PbO, NO_5 \text{ giebt: } PbO \text{ und } NO_4 \text{ und } O.$$

Man schüttet das gepulverte und dann vollkommen ausgetrocknete Salz in eine kleine Retorte aus strengflüssigem Glase und verbindet mit dieser, wie aus Fig. 122 ersichtlich, eine U-förmige Röhre, welche in ein Gefäss zu stehen kommt, worin sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee oder Eis; Glaubersalz und Salzsäure). Die bei der Zersetzung des Salzes auftretende dampfförmige Untersalpetersäure wird in der Röhre vollständig verdichtet; aus der offenen Spitze des zweiten Schenkels entweicht Sauerstoffgas, wie ein glimmender Spahn erkennen lässt, der sich vor der Oeffnung entzündet. Man vermeide unnöthige Steigerung der Temperatur, die Retorte wird sonst von dem Bleioxyde durchschmolzen, ehe die Zersetzung beendet ist. Anstatt der Retorte kann eine Glasröhre aus strengflüssigem Glase genommen werden, die man in dem bekannten kastenförmigen Ofen erhitzt und grössere Mengen des Salzes werden über directem Kohlenfeuer in einer beschlagenen Retorte zersetzt (Seite 127). Auch bei dieser Bereitungsweise fand Peligot, dass es von dem Vorhandensein einer geringen Menge Wassers herrührt, wenn die Untersalpetersäure flüssig resultirt. Gewöhnlich verdichtet sich zuerst eine grünliche Flüssigkeit, wechselt man dann die Röhre, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, dann, nach nochmaligem Wechsel, eine reichliche Menge krystallisirten Products.

Fig. 122.



Wird rothe rauchende Salpetersäure, die, wie wir wissen, ein Gemenge von Untersalpetersäure und hoch concentrirter Salpetersäure ist (S. 395), in einer Retorte gelinde erwärmt und lässt man die Dämpfe in eine erkältete Vorlage oder Röhre treten, so verdichten sie sich darin, nach Mit-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 327.

scherlich, zu zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, von denen die untere eine Lösung von Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat, die obere eine salpetersäurehaltige Untersalpetersäure ist. Die letztere kann in gelinder Wärme abdestillirt werden. Beseitigt man aus dem Destillate durch wiederholte und unterbrochene (fractionirte, nicht bis zu Ende geführte) Destillationen, die letzten Antheile Salpetersäure, so erhält man in der auf — 20° C. erkälteten Vorlage oder Röhre die krystallisirte Verbindung (Fritzsche [1]). Es ist kaum nöthig zu sagen, dass man für unsern Zweck am besten rauchende Salpetersäure anwendet, welche schon sehr reich an Untersalpetersäure ist, aber die Säure muss roth sein, darf nicht grün sein (wie meistens die nach Brunner dargestellte), sie enthält sonst salpetrige Säure.

Die Krystallform der wasserfreien Untersalpetersäure ist wegen der Unbeständigkeit, Zerfliesslichkeit, der Krystalle nicht zu bestimmen. Peligot giebt den Schmelzpunkt des starren krystallinischen Anhydrids zu — 9° C. an; Fritzsche zu — 13,5° C., Müller [2]) zu — 11,5 bis 12° C.; nach dem Schmelzen muss es aber weit unter den Schmelzpunkt erkaltet werden, um wieder zu erstarren. Den Siedepunkt fand Peligot constant bei + 22° C., Dulong bei + 28° C. an seinem flüssig erhaltenen Präparate, dessen specifisches Gewicht 1,451 war. Das flüssige Anhydrid ist um so weniger gefärbt, je niedriger seine Temperatur; unter 0° C. blassgelb, ist es bei gewöhnlicher Temperatur orangegelb. Auch die eigenthümliche rothbraune Farbe seines Dampfs, der einen charakteristischen Geruch besitzt, wird bei niederer Temperatur blässer, bei höherer Temperatur dunkler, so dass ein beträchtliches Volumen in hoher Temperatur ganz undurchsichtig ist. In dem Spectrum eines durch diesen Dampf gehenden Lichtstrahles zeigen sich, nach Brewster, viele dunkle Linien. Mässige Rothglühhitze zersetzt den Dampf nicht.

Die Untersalpetersäure ist ausnehmend ätzend und, wie die Salpetersäure, färbt sie die Haut, überhaupt stickstoffhaltige organische Substanzen, gelb. Sie wirkt äusserst kräftig oxydirend; glühende Kohle und stark erhitzter Phosphor verbrennen in ihrem Dampfe. Mit Stickstoffoxydgas giebt das flüssige Anhydrid Salpetrigsäureanhydrid (siehe salpetrige Säure).

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Untersalpetersäure eine ausgezeichnete krystallisirte Verbindung (siehe Schwefelsäure); mit hochconcentrirter Salpetersäure lässt sie sich mischen, färbt diese gelb bis gelbroth. Die energischen Wirkungen der gefärbten Salpetersäure werden durch Untersalpetersäure veranlasst.

Ein Hydrat der Untersalpetersäure ist nicht gekannt; das Anhydrid wird durch Wasser auf oft besprochene Weise zerlegt (Seite 396), zerfällt durch Wasser, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird, in Salpetersäurehydrat und Salpetrigsäureanhydrid (oder Salpetrigsäurehydrat?). (2 NO_4 und Wasser geben: HO, NO_5 und NO_3). Dabei zeigen sich die a. a. O. beschriebenen Farbenveränderungen. Tröpfelt man eiskaltes Wasser, nach und nach, in stark erkältetes flüssiges Untersalpetersäureanhydrid, so entsteht erst eine grüne, dann blaue, schliesslich farblose Flüssigkeit. Tröpfelt man, umgekehrt, die erkältete Säure in kaltes Wasser, so zeigen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXII, S. 21.
[2]) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. CXXII, S. 1.

sich die Farbenveränderungen in umgekehrter Reihenfolge; die Flüssigkeit ist anfangs farblos, wird dann blau, dann grün. Es entwickelt sich dabei kein Stickstoffoxydgas, wohl aber, wenn man Erhöhung der Temperatur nicht verhütet oder wenn man nachträglich erwärmt, weil dann die salpetrige Säure (das Hydrat?) in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxyd zerfällt (3 NO_3 u. Wasser können geben: HO, NO_5 u. 2 NO_2). Dies Zerfallen erfolgt indess nicht leicht vollständig, selbst nach anhaltendem Erhitzen bis zum Kochen befindet sich in der farblosen Flüssigkeit noch salpetrige Säure. Es mag bemerkt werden, dass, wie durch Temperaturerhöhung, auch durch Platindraht und pulvrige eckige Körper, aus der farblosen Flüssigkeit Stickstoffoxydgas entwickelt wird. Die farblose Flüssigkeit enthält, neben Salpetersäurehydrat, sehr wahrscheinlich Salpetrigsäurehydrat; ob die blaue Flüssigkeit eine concentrirtere Lösung des Salpetrigsäurehydrats in Salpetersäure ist, oder ob die blaue Farbe von Salpetrigsäureanhydrid (wasserfreier salpetriger Säure) herrührt, ist unentschieden (siehe übrigens salpetrige Säure).

Da die Untersalpetersäure durch Wasser, wie angegeben, Zersetzung erleidet, so kommen wahrscheinlich viele Wirkungen, welche man ihr zuschreibt, auf Rechnung der salpetrigen Säure, so die oxydirende Wirkung auf gelöste Jodwasserstoffsäure und Jodmetalle, in Folge der sie aus diesen Jod abscheidet, Jodkaliumkleister bläut; auch die desoxydirende, entfärbende Wirkung auf eine Lösung von übermangansaurem Kali u. s. w. Jedenfalls sind die Erkennungsmittel für salpetrige Säure auch die für Untersalpetersäure, und wie man im Stande ist, durch übermangansaures Kali die Menge der salpetrigen Säure zu bestimmen, so kann man auch dadurch die Menge der Untersalpetersäure bestimmen, indem man diese durch Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure zersetzt, die Menge der letzteren bestimmt und daraus die Menge der Untersalpetersäure berechnet. 1 Aeq. gefundener salpetriger Säure entspricht 2 Aeq. Untersalpetersäure (Feldhaus [1]).

Eben so wenig als die Untersalpetersäure ein Hydrat bildet, bildet sie Salze. Sie wird beim Zusammenbringen mit Basen auf dieselbe Weise wie durch Wasser zerlegt; es entstehen Salpetersäure- und Salpetrigsäure-Salz. Peligot [2]) giebt zwar an, ein Salz von der Formel: $2 PbO, NO_4 + HO$ erhalten zu haben (basisch untersalpetersaures Bleioxyd), das Salz kann aber auch als ein Doppelsalz von basisch salpetrigsaurem und basisch salpetersaurem Bleioxyd betrachtet werden, als: $2 PbO, NO_3 + 2 PbO, NO_5 + 2 HO$.

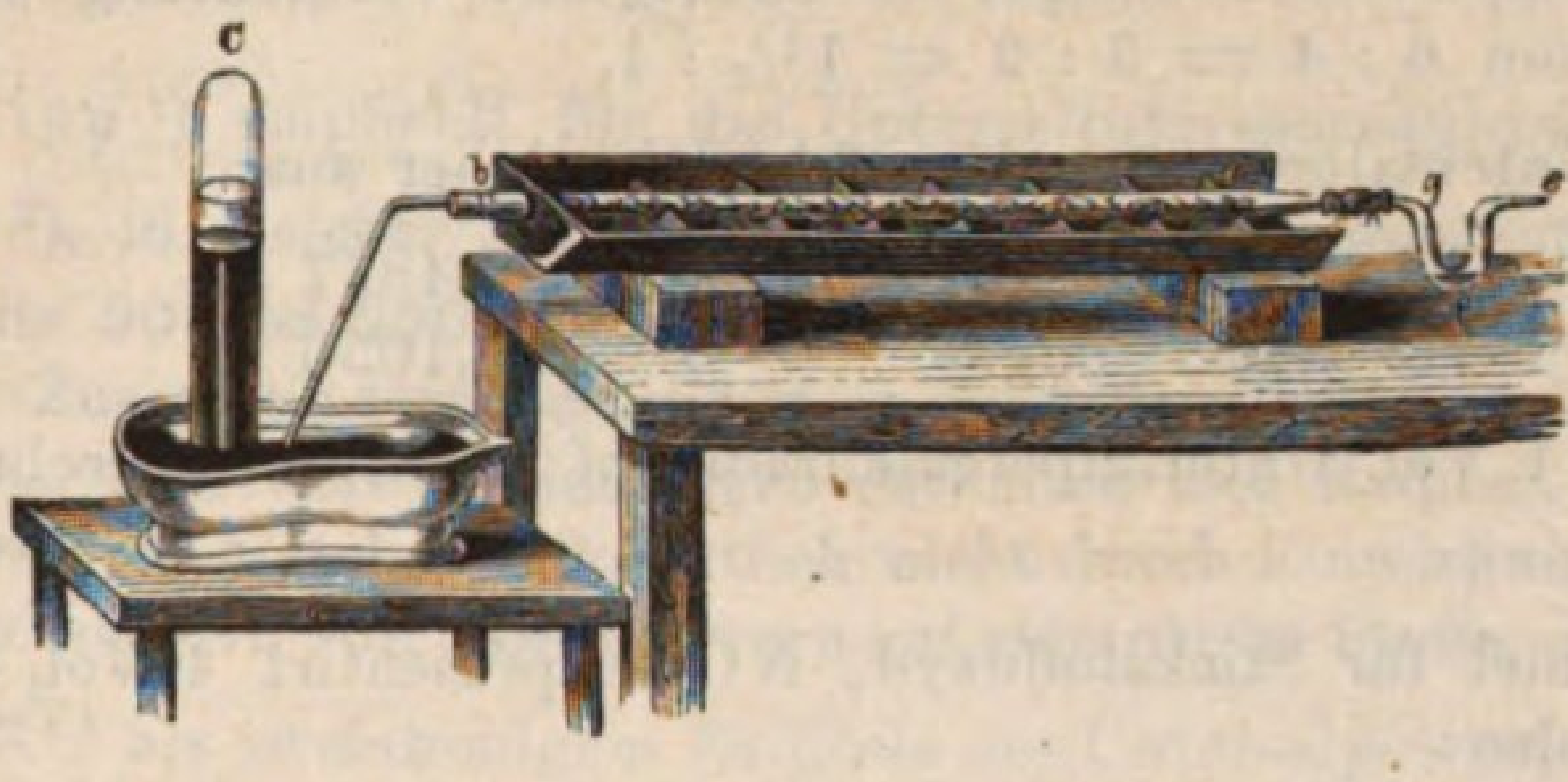
Lässt man flüssige Untersalpetersäure auf fein zertheilte Metalle, z. B. Kalium, Natrium, Blei, einwirken, so entstehen Salpetersäure-Salz und Stickstoffoxyd, welches letztere unter geeigneten Umständen die überschüssige Untersalpetersäure in salpetrige Säure verwandelt (Müller [3]).

Die Zusammensetzung der Untersalpetersäure lässt sich aus der Menge des Stickstoffs finden, welche von einer gewogenen Menge Säure bei der Zersetzung durch glühendes Kupfer erhalten wird. Der dazu erforderliche Apparat gleicht im Allgemeinen dem zur Ermittlung des Stick-

[1]) Chem. Centralbl. 1863. S. 528. Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. 1, S. 426.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 338.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 17.

stoffgehalts der Salpetersäure angewandten Apparate (Seite 420). Fig. 123 zeigt die abgeänderte Einrichtung desselben.

Fig. 123.



Man verdichtet die Untersalpetersäure in der U-förmigen, an beiden Enden dünn ausgezogenen und gewogenen Glasröhre *efg*, schmilzt die ausgezogenen Enden der Röhre vor der Lampe zu und wägt die Röhre abermals, um das Gewicht der Säure zu erfahren. Ehe man nun diese Röhre mit der, die Kupferdrehspähne enthaltenden Röhre *ab* verbindet, verdrängt man aus letzterer die Luft durch reines Kohlensäuregas, das man aus einem Entwicklungs-Apparate, oder einem Gasbehälter, durch dieselbe leitet. Die Befestigung der U-förmigen Röhre mit dieser Röhre wird dann sogleich durch Kautschuk bewerkstelligt, und zwar so, dass die Spitze jener in diese hineintritt. Sobald dann die Röhre *ab* ihrer ganzen Länge nach zum Glühen erhitzt ist, drückt man die Spitze der Röhre, worin sich die Untersalpetersäure befindet, gegen die Wand jener Röhre, um sie abzubrechen, wonach die Säure sogleich anfängt zu destilliren. Der Dampf der Säure giebt allen Sauerstoff an das Kupfer ab und Stickstoffgas gelangt in den Glascylinder *C* der Quecksilberwanne. Wenn alle Säure verdampft ist, bricht man auch die Spitze *e* der U-förmigen Röhre ab und verbindet dieselbe augenblicklich mit dem Apparate, welcher die Kohlensäure liefert, um den Dampf, der sich noch in dieser Röhre befindet, zu verdrängen und um das Stickstoffgas aus der Röhre *ab* vollständig nach *C* zu treiben. Das erhaltene Stickstoffgas wird, wie Seite 421 angegeben, gemessen und aus seinem Volumen das Gewicht berechnet (Regnault).

Die auf diese Weise ermittelte procentische Zusammensetzung der Untersalpetersäure hat erkennen lassen, dass Stickstoff und Sauerstoff in der Verbindung in dem Aequivalent-Verhältnisse 1 : 4 stehen ($N = 14$ $O = 8$), dass also die einfachste Formel für die Verbindung: NO_4 ist (Aeq. 46). In den Nitroverbindungen (Seite 408) findet sich die Atomgruppe NO_4 als Vertreter von 1 Aeq. Wasserstoff (H). Ist daher in den Nitroverbindungen Untersalpetersäureanhydrid enthalten, so wird dadurch die Formel NO_4 für das Anhydrid gerechtfertigt (siehe unten).

Der Formel NO_4 entsprechen:

2 Vol. Stickstoffgas	1,9348
4 Vol. Sauerstoffgas	4,4224
	6,3572.

Dulong fand das specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfs 1,62; man erkennt, dass die Zahl 6,3572 das Vierfache dieser Zahl ist

(1,62 . 4 = 6,48), dass danach das Aequivalent der Untersalpetersäure aus 4 Vol. Dampf gebildet wird, oder, was dasselbe, dass das Aequivalentvolumen 4 ist. 2 Vol. Stickstoffgas und 4 Vol. Sauerstoffgas geben also 4 Vol. Untersalpetersäuredampf; es findet eine Verdichtung statt in dem Verhältnisse von 6 : 4 = 3 : 2 = 1½ : 1.

1 Vol. Untersalpetersäuredampf besteht daher aus:

½ Vol. Stickstoffgas	0,4837	
1 Vol. Sauerstoffgas	1,1056	
1 Vol. Untersalpetersäuredampf	1,5893	(berechnetes specif. Gewicht).

Die Formel für Stickstoffoxyd, NO_2, repräsentirt 4 Vol. Gas, es vereinigen sich also:

4 Vol. Stickstoffoxydgas	4,1460
mit 2 Vol. Sauerstoffgas	2,2112
zu 4 Vol. Untersalpetersäuredampf .	6,3572.

Müller [1]) fand das specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfs zwischen 1,84 und 2,70, innerhalb der Temperaturen von 79° C. und 28° C. Nun wird allerdings das specifische Gewicht der leicht verdichtbaren Gase, der Dämpfe, in der Nähe des Verdichtungspunktes (des Siedepunkts der Flüssigkeiten) stets grösser gefunden, als in grosser Entfernung von diesem Punkte, weil, wie man sagt, die Dämpfe in der Nähe dieses Punkts dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr gehorchen, aber die bei niederer Temperatur gefundene grössere Dichte des Untersalpetersäuredampfs lässt auch eine andere Auslegung zu. Die Zahl 2,70 nähert sich nämlich so sehr der Zahl 3,17, welche das specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfs ist, wenn die Formel für die Untersalpetersäure geschrieben wird: N_2O_8 ($^vN_4O_8$) und wenn auch dann 4 Vol. des Dampfs das Aequivalentvolumen bilden, — dass man annehmen kann, das specif. Gewicht des Dampfs werde dieser Zahl entsprechen, wenn es bei noch niederer Temperatur als 28° C., nämlich bei dem Siedepunkte der Säure, bestimmt würde. Danach wäre die Formel der starren und flüssigen Untersalpetersäure: N_2O_8 und fände in höherer Temperatur ein Zerfallen in die polymere Verbindung: NO_4 statt ($N_2O_8 = 2\,NO_4$). Die Formeln N_2O_8 und NO_4 sind gleich den Formeln: $N_2\Theta_4$ und $N\Theta_2$, nur dass diese 2 Volumen repräsentiren. — Müller glaubt nun in der That, dass für die Untersalpetersäure die typische Formel $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ gerechtfertigt erscheine, welche der Formel $N_2\Theta_4$ entspricht, da bei allen Reactionen der flüssigen Säure, $2\,NO_4$ thätig sind. Schon von Berzelius und nach ihm von anderen Chemikern, z. B. von Mitscherlich und Fritzsche, wurde die Untersalpetersäure nicht für NO_4, das heisst nicht für eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs genommen, sondern für NO_3, NO_5, das heisst für eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure, weil sie mit Basen Salze dieser beiden Säuren giebt. Einer solchen Verbindung entspricht die obige Formel, sie enthält das Radical der Salpetersäure und der salpe-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 14.

trigen Säure; da die typische Formel für Salpetersäure(hydrat) $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, für salpetrige Säure(hydrat): $\left.\begin{matrix}N\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ ist.

Weltzien [1]) empfiehlt für das Untersalpetersäureanhydrid die Formel: $\overset{\text{II}}{N\Theta}\}\Theta$ [2]), in welcher Stickstoffoxyd: $N\Theta$, als zweiatomiges Radical auftritt (Seite 90 und 220 [3]). Die Untersalpetersäure hat dann gleiche procentische Zusammensetzung mit dem einatomigen Radicale der Salpetersäure $N\Theta_2$. Die Nitroverbindungen enthalten dies Radical, nicht Untersalpetersäure; sie entstehen bekanntlich nicht durch Einwirkung von Untersalpetersäure, sondern von Salpetersäure auf organische Stoffe. Zu dem Stickstoffoxyde: $\overset{\text{II}}{N\Theta}$ als zweiatomigem Radicale der Untersalpetersäure, steht das einatomige Radical der salpetrigen Säure: $N\Theta$ in derselben Beziehung wie das Radical der Salpetersäure zur Untersalpetersäure; die Verbindungen, in welchen man $N\Theta$ als Vertreter von Wasserstoff (H) annimmt, enthalten, nach Weltziens Ansicht, das Radical der salpetrigen Säure, nicht Stickstoffoxyd, nicht das Radical der Untersalpetersäure; sie entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf organische Stoffe. Manche Chemiker nennen die Verbindung NO_4 Stickstoffperoxyd.

Salpetrige Säure. — Anhydrid, wasserfreie Säure: Formel: NO_3 oder NO_3 ($^vN_2O_3$), Aequivalent und Atomgewicht: 38 od. 475; Formel auch: $N_2\Theta_3$ oder $\left.\begin{matrix}N\Theta\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$; Aequivalent: 76. — In 100: Stickstoff 36,84, Sauerstoff 63,16.

Salpetrige Säure und Untersalpetersäure sind erst seit dem Jahre 1816 von einander unterschieden worden. Der rothe Untersalpetersäuredampf galt für dunstförmige salpetrichte Säure, die rothe rauchende Salpetersäure und die durch Einleiten von Stickstoffoxydgas (Salpetergas) in Salpetersäure entstehenden gefärbten Säuren, hielt man für flüssige salpetrichte Säure. Dass der Salpeter durch vorsichtiges Glühen in ein anderes Salz verwandelt wird, war schon nach der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt und Chenevix fühlte richtig, der Name salpetrichte Säure passe nur für die Säure dieses Salzes und der anderen Salze dieser Art, nicht auf das, was man ausserdem salpetrige Säure nenne. Zur Zeit der phlogistischen Theorie wurde die salpetrige Säure phlogistisirte Salpetersäure genannt.

Im Jahre 1840 arbeiteten gleichzeitig Fritzsche und Peligot über die Darstellung der salpetrigen Säure, und vorzüglich dem ersteren Chemiker verdanken wir die Kenntniss der Säure im isolirten Zustande. Die wasserfreie Säure, das Salpetrigsäureanhydrid, ist bei hinreichend niedri-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 213.

[2]) Weltzien schreibt $\overset{\text{II}}{NO_2}\}O_2$.

[3]) Lothar Meyer in seinem trefflichen Schriftchen: „Die modernen Theorien der Chemie" schlägt vor, für einatomig, zweiatomig u. s. w., einwerthig, zweiwerthig u. s. w. zu sagen, oder univalent, bivalent, trivalent, quadrivalent. Wislicenus sagt monaffin, diaffin, triaffin, tetraffin.

ger Temperatur eine tiefblaue Flüssigkeit, bei höherer Temperatur wahrscheinlich ein braunrother Dampf (siehe unten). Wegen der Leichtzersetzbarkeit in höherer Temperatur hat man sie nicht unzersetzt aus ihren Salzen durch wasserfreie Säuren abscheiden können, und da ihr Hydrat ebenfalls äusserst zersetzbar ist, wenn es überhaupt existirt, so ist es nicht möglich, das Hydrat mittelst anderer Säurehydrate aus ihren Salzen darzustellen. Die Darstellung des Anhydrids gründet sich darauf, dass Untersalpetersäureanhydrid, wie schon oft erwähnt, durch vorsichtiges Zugeben von Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure zerfällt, welche letztere abdestillirt werden kann und dass die grün oder blau gefärbten Salpetersäuren, in denen ebenfalls salpetrige Säure enthalten ist, beim Erwärmen zuerst diese entlassen.

Wenn man, nach Fritzsche [1]), zu der Flüssigkeit, welche durch gelindes Erwärmen der rothen rauchenden Salpetersäure, Verdichtung der Dämpfe und Rectification des Destillats bei höchst gelinder Wärme in einer stark erkälteten Vorlage erhalten wird, und welche vorzugsweise aus Untersalpetersäure besteht (Seite 437), Wasser in solcher Menge setzt, dass auf 2 Aeq. Untersalpetersäure (92 Theile) etwas mehr als 5 Aeq. Wasser (45 Theile) kommen und zwar so, dass man das Wasser durch eine spitz ausgezogene Glasröhre tropfenweise in die bewegte und durch Einstellen in ein Gemisch aus Schnee und Kochsalz (oder eine andere Kältemischung) stark erkältete Flüssigkeit fallen lässt, so findet nur unbedeutende Gasentwicklung (von Stickstoffoxyd) statt und es entstehen zwei nicht mischbare Schichten, von denen die obere grasgrün, die untere so dunkel blaugrün gefärbt ist, dass sie undurchsichtig erscheint. Die untere Schicht ist im Wesentlichen Salpetrigsäureanhydrid, die obere ist eine Lösung dieses Anhydrids und von Untersalpetersäureanhydrid in Salpetersäurehydrat. Das Wasser zersetzt, wie gesagt, die Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure: ($2\,NO_4$ und 5 Aeq. Wasser geben: $HO, NO_5 + 4$ aq. und NO_3), oder, wenn man, mit Fritzsche, die Untersalpetersäure als salpetersaure salpetrige Säure betrachtet, das Wasser deplacirt die salpetrige Säure: (NO_3, NO_5 und 5 Aeq. Wasser geben: $HO, NO_5 + 4$aq.[2]) und NO_3.) Bringt man nun die beiden Schichten, in einer Retorte, in ein Wasserbad, so fängt die untere schon bei 0^0 an zu sieden, und es verdichtet sich, indem der Siedepunkt allmälig steigt, in der stark erkälteten Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, während Stickstoffoxydgas in reichlicher Menge entweicht. Die blaue Flüssigkeit ist salpetrige Säure (Anhydrid) oder besteht doch vorzugsweise aus derselben; sie geht, bei dem Versuche, sie wiederholt zu destilliren, sie zu rectificiren, nur theilweise unzersetzt über, ein grosser Theil wird unter Auftreten von Stickstoffoxyd zerlegt, daher auch die Entwickelung dieses Gases bei der ersten Destillation. Es bleibt Untersalpetersäure zurück ($2\,NO_3$ können geben: NO_4 und NO_2).

Leitet man in Salpetersäure, welche etwas mehr als 5 Aeq. Wasser enthält, gewaschenes Stickstoffoxydgas, so resultirt, wie wir wissen, eine blaue Flüssigkeit, eine Lösung von salpetriger Säure in wasserhaltiger Salpetersäure (Seite 433); destillirt man diese Flüssigkeit, so geht stets eine geringe Menge salpetriger Säure als tiefblaue Flüssigkeit über.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 14.

[2]) Es mag bemerkt werden, dass man zu jener Zeit $HO, NO_5 + 4\,HO$ als ein bestimmtes Hydrat der Salpetersäure betrachtete (Seite 393).

Fritzsche [1]) unterwarf grosse Mengen einer Salpetersäure, welche in einer galvanischen Batterie angewandt worden war, und welche in Folge davon eine blaue Farbe besass, der Destillation, und leitete die gasförmigen Producte durch Vorlagen, die mittelst eines Gemenges aus Schnee und Chlorcalcium erkältet wurden. Er erhielt so eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines Gemenges aus salpetriger Säure und Untersalpetersäure besass und welche nach mehrmaliger Rectification bei möglichst niederer Temperatur, endlich eine rein indigblaue Flüssigkeit gab, die mindestens zu 93,4 Procent aus wasserfreier salpetriger Säure bestand.

Als Peligot [2]) die krystallisirte Untersalpetersäure in einem Liebig'schen Kugelapparate mit getrocknetem Stickstoffoxydgase behandelte, färbte sie sich grün und es entwichen Dämpfe, welche sich in einer erkälteten Röhre zu einer äusserst flüchtigen, bläulichgrünen Flüssigkeit verdichteten. Das Stickstoffoxyd zersetzt also die Untersalpetersäure in salpetrige Säure (NO_2 und NO_4 geben 2 NO_3), aber die Zersetzung ist, wie die Farbe zeigt, nicht vollständig. Peligot beobachtete, wie Fritzsche, dass die Untersalpetersäure, in Folge der Bildung von salpetriger Säure, grüne oder blaue Flüssigkeiten giebt, wenn sie mit kleinen Mengen Wasser vermischt wird, und dass eben so gefärbte Flüssigkeiten entstehen, wenn man durch Salpetersäure Stickstoffoxydgas leitet.

Erwärmt man 1 Theil Stärkemehl mit 8 Theilen Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht, so findet sich unter den entweichenden, dampfförmigen Zersetzungsproducten der Salpetersäure auch salpetrige Säure. Lässt man die Dämpfe durch eine mehrere Fuss lange Chlorcalciumröhre gehen, um sie zu trocknen, und dann durch eine U-förmige, auf — 20° C. erkältete leere Röhre, so sammelt sich in dieser eine bei starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temperatur grüne Flüssigkeit (Liebig). Aus dieser erhielt Peligot durch wiederholte Rectification eine bei — 2° siedende, dunkelgrüne Flüssigkeit, die bei der Analyse 33 Procent Stickstoff ergab, also ein Gemenge war von Untersalpetersäure und salpetriger Säure. Es ist möglich, dass bei der Einwirkung von Stärkemehl auf Salpetersäure Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd entstehen, welche sich dann theilweise zu salpetriger Säure umsetzen (siehe oben Peligot).

In einem Gemenge aus 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas sind Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse vorhanden, in welchem beide salpetrige Säure bilden können. Als Dulong dies Gemenge durch eine auf — 20° erkältete U-förmige Röhre leitete, erhielt er in dieser eine grüne, sehr flüchtige Flüssigkeit. Es wird also hierbei nicht reine salpetrige Säure, sondern ein Gemisch aus dieser und Untersalpetersäure gebildet. Vielleicht zeigte sich bei grossem Ueberschusse von Stickstoffoxydgas ein anderes Resultat.

Wie schon angeführt wurde, ist die salpetrige Säure (die wasserfreie Säure, das Anhydrid) eine tief indigoblaue Flüssigkeit. Sie stösst braunrothe Dämpfe aus, siedet schon unter 0°, vielleicht sogar unter — 10° C. und zersetzt sich beim Siedepunkte, indem sich dieser auf 28° erhöht, zum grossen Theil in Stickstoffoxydgas und Untersalpetersäure, welche letztere

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 86.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 327 u. f.

Säure zurückbleibt (2 NO_3 = NO_2 und NO_4). Nach Fritzsche, welcher die Untersalpetersäure für eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure nimmt, ist diese Zersetzung die Folge der Neigung der salpetrigen Säure, mit Salpetersäure diese Verbindung einzugehen (4 NO_3 = 2 NO_2 und NO_3, NO_5).

Von eiskaltem Wasser wird die salpetrige Säure in nicht unbedeutender Menge gelöst; die Lösung ist, je nach der Concentration, bläulich oder farblos und entwickelt bei gelindem Erwärmen Stickstoffoxydgas (3 NO_3 und Wasser können geben: HO, NO_5 und 2 NO_2). Ob sich beim Lösen in Wasser ein Hydrat bildet, oder nicht, ist unentschieden. Reinsch [1]) hält es für unwahrscheinlich, dass die nach Fritzsche's Anleitung resultirende blaue Flüssigkeit die wasserfreie Säure sei, weil sie aus einer wasserhaltigen Salpetersäure abdestillire; er meint, dieselbe könne vielmehr das Hydrat sein. Gegen diese Meinung spricht indess die oben erwähnte Analyse der blauen Flüssigkeit, welche darin einen Gehalt von mindestens 93,4 Procent wasserfreier Säure ergab; das Hydrat: HO, NO_3 würde nur 83,5 Proc. Säure enthalten. Durch diese Analyse ist auch die Ansicht Barreswill's [2]) widerlegt, dass die blaue Flüssigkeit aus einer, zwischen der salpetrigen Säure und Salpetersäure liegenden Oxydationsstufe des Stickstoffs bestehe, wahrscheinlich N_2O_7 sei (analog der Uebermangansäure). 0,862 Grammen der Flüssigkeit bedurften nämlich, bei Fritzsche's Versuchen, 0,339 Grm. Sauerstoff, um in Salpetersäure verwandelt zu werden, während nur 0,246 Grm. Sauerstoff nöthig sein würden, wenn sie der Formel N_2O_7 entspräche. Neben Salpetersäure von einer gewissen Concentration kann die salpetrige Säure in grösserer Menge unzersetzt bestehen, so dass tiefblaue Flüssigkeiten zu erhalten sind. Die Ursache ist schon Seite 397 angedeutet; dem Zerfallen der Säure in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxyd wird durch die Wirkung des Stickstoffoxyds auf Salpetersäure ein Ziel gesteckt.

Die Salpetrigsäure-Salze sind, mit wenigen Ausnahmen, sehr leichtlöslich in Wasser; das Silbersalz gehört zu den schwerlöslichen. Sie sind auch meistens löslich in Weingeist, was in manchen Fällen ein Mittel abgiebt, sie bei der Darstellung von den Salpetersäure-Salzen zu trennen, die in Weingeist weniger löslich sind. Bei den verschiedenen Basen findet sich das specielle Verfahren der Darstellung der Salze angegeben, hier mag das folgende Allgemeinere darüber mitgetheilt werden [3]).

Salpetersaures Kali und Natron geben, wenn sie geschmolzen werden, Sauerstoffgas aus und hinterlassen Salpetrigsäure-Salz, aber immer gemengt mit Salpetersäure-Salz und freiem Alkali. Leitet man Untersalpetersäuredampf in Kalilauge oder Natronlauge, bis diese neutralisirt sind, so erhält man eine Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Alkali. Den Untersalpetersäuredampf liefert gelinde erwärmte rothe rauchende Salpetersäure (Seite 436) oder das Gemisch aus Salpetersäure und

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 399.
[2]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 15.
[3]) Ueber die Salze: Fischer, Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 115; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 224. — Lenz, Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 282; — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 295. — Hampe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXV S. 295. — Stromeyer, Ebend. Bd. XCVI, S. 230.

Stärkemehl (Seite 315 und 443). Wird die auf letztere Weise erhaltene, oder die aus geglühtem Kalisalpeter oder Natronsalpeter dargestellte und neutralisirte Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Alkali mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich eine reichliche Menge des schwerlöslichen Silbersalzes aus, das durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser und Krystallisiren (durch Umkrystallisiren) leicht rein erhalten werden kann.

Das reine Silbersalz giebt ein vortreffliches Mittel ab, um durch Wechselzersetzung mit Chloriden der Metalle, andere Salpetrigsäure-Salze darzustellen. Reibt man z. B. das Salz mit einer Lösung von Chlorcalcium zusammen, so entstehen unlösliches Chlorsilber und löslicher salpetrigsaurer Kalk:

$$\begin{matrix} AgO, NO_3 \\ CaCl \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} CaO, NO_3 \\ AgCl \end{matrix}$$

Auf gleiche Weise lassen sich aus salpetrigsaurem Baryt, durch Wechselzersetzung mit den Schwefelsäure-Salzen anderer Basen, Salpetrigsäure-Salze dieser Basen bereiten. Giebt man z. B. zu einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia so lange von einer Lösung des Barytsalzes, als noch eine Fällung von schwefelsaurem Baryt entsteht, so befindet sich in der Flüssigkeit salpetrigsaure Magnesia:

$$\begin{matrix} BaO, NO_3 \\ MgO, SO_3 \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} MgO, NO_3 \\ BaO, SO_3. \end{matrix}$$

Der salpetrigsaure Baryt wird dadurch erhalten, dass man in Barytlösung Untersalpetersäuredampf leitet (siehe oben) und den gleichzeitig entstandenen salpetersauren Baryt, der weit weniger löslich ist, als der salpetrigsaure, aus der Lösung durch Auskrystallisirenlassen möglichst entfernt.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass, nach Gay-Lussac, salpetrigsaures Kali entsteht, wenn Stickstoffoxydgas, gemengt mit nur soviel Sauerstoffgas, dass ersteres in grossem Ueberschusse vorhanden ist, längere Zeit über Kalilauge steht. Die Gase sollen dann stets in dem Verhältnisse verschwinden, in welchem sie salpetrige Säuren bilden.

Mit welcher Leichtigkeit in Lösungen von Salpetersäure-Salzen der Alkalien, durch desoxydirende Körper, z. B. durch manche Metalle, Salpetrigsäure-Salz entsteht, ist Seite 414 besprochen worden.

Das Vorkommen und die Entstehung der Salpetrigsäure-Salze in der Natur hängt so sehr mit dem Vorkommen und der Entstehung der Salpetersäure-Salze zusammen, dass davon schon bei der Salpetersäure, Seite 370 u. f. ausführlich geredet werden musste. Fast immer geht die Bildung von Salpetrigsäure-Salzen der Bildung von Salpetersäure-Salzen voran, entstehen die letzteren aus den ersteren, durch Oxydation. Besonders bemerkenswerth ist das Auftreten von salpetrigsaurem Ammon bei Verbrennungen, Oxydationen überhaupt, und beim Verdunsten von Wasser. Auf diese Weise gelangt salpetrigsaures Ammon in die Atmosphäre, in das atmosphärische Wasser, und kommen Salpetrigsäure-Salze in den Boden.

Die salpetrige Säure ist eine einbasische Säure, die neutralen Salze derjenigen Basen, welche im Aequivalente 1 Aeq. Sauerstoff enthalten, bestehen aus 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Säure; der Sauerstoff der Säure ist also das Dreifache des Sauerstoffs der Base (z. B. AgO, NO_3). Saure Salze

sind nicht gekannt, wohl aber basische, die meist unlöslich. Auch viele Doppelsalze sind dargestellt.

Eben so wenig wie die Salpetersäure-Salze können die Salpetrigsäure-Salze sehr hohe Temperatur ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden. Auch in Lösungen werden die Salze bei anhaltendem Kochen zersetzt, meistens indem Stickstoffoxydgas entweicht und Salpetersäure-Salz entsteht ($3\,NO_3 = NO_5$ und $2\,NO_2$. Das Ammonsalz zerfällt in Stickstoffgas und Wasser ($H_4NO, NO_3 = 4\,HO$ und $2\,N$; Seite 314).

Uebergiesst man ein Salpetrigsäure-Salz, trocken oder in sehr concentrirter Lösung mit Schwefelsäure, so entwickeln sich stürmisch die braunrothen salpetrigen Dämpfe, herrührend wahrscheinlich von der Zersetzung der salpetrigen Säure in Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd (siehe oben). Verdünntere Lösungen der Salze geben mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffoxydgas aus, das an der Luft salpetrige Dämpfe bildet, die salpetrige Säure zerfällt hierbei nämlich in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxyd (siehe oben). Dies Verhalten der Salpetrigsäure-Salze ist charakteristisch, unterscheidet sie von den Salpetersäure-Salzen. In sehr verdünnten und kalt gehaltenen Lösungen der Salze ist nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, salpetrige Säure unzersetzt vorhanden. Die sogenannten schwächeren Säuren, wie Essigsäure, wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzend auf die Salze.

Salpetrigsäure-Salze (oder Lösungen derselben) färben Lösungen von Eisenoxydulsalzen, z. B. von Eisenvitriol, dunkel. Sie scheiden Jod aus Jodwasserstoffsäure ab, färben angesäuerten Jodkaliumkleister blau. Sie wirken desoxydirend auf die angesäuerte rothe Lösung von übermangansaurem Kali, entfärben diese. Sie desoxydiren Chromsäure zu Chromoxyd, färben die angesäuerte gelbe Lösung von chromsaurem Kali grün. Sie fällen aus Schwefelwasserstoffwasser Schwefel. Alles dies unterscheidet die Salze von den Salpetersäure-Salzen, und die salpetrige Säure von der Salpetersäure, denn die Lösungen von salpetriger Säure in Salpetersäure verhalten sich eben so.

Im Uebrigen gleichen die Salpetrigsäure-Salze hinsichtlich ihres Verhaltens den Salpetersäure-Salzen, wie schon Seite 412 angegeben ist. Sie verpuffen mit brennbaren Körpern, indess weniger heftig, als die Salpetersäure-Salze, wirken entfärbend auf saure Indigolösung u. s. w.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die Mittel zur Erkennung der salpetrigen Säure und deren Salze, und auch die Mittel zur quantitativen Bestimmung. So lässt sich die Menge der Säure, auch in den Salzen, aus der Menge einer angesäuerten, titrirten Lösung von übermangansaurem Kali ersehen, welche dadurch entfärbt wird, oder aus der Menge Jod finden, welche aus Jodkalium, in saurer Lösung, abgeschieden wird. Die Salpetrigsäure-Salze werden dazu in Wasser zu sehr verdünnter Lösung gelöst und diese Lösung macht man mit Salpetersäure sauer. Viele von den Wegen zur Bestimmung der Salpetersäure in deren Salzen können auch zur Bestimmung der salpetrigen Säure in deren Salzen angewandt werden. In wasserfreien Salzen ermittelt man nur die Menge der Base und erfährt die Menge der Säure aus dem Gewichtsunterschiede. Auch wasserhaltige Salze lassen sich auf diese Weise analysiren, wenn sie neutrale sind; man berechnet aus der Menge der Base die Menge der Säure, was dann noch am

angewandten Gewichte des Salzes fehlt, ist Wasser. Ist dieser Weg zur Bestimmung des Wassergehalts nicht zu benutzen, so muss man Base und Säure, beide, quantitativ bestimmen oder den Gehalt an Wasser nach dem Verfahren ermitteln, welches zur Bestimmung des Wasserstoffs in stickstoffhaltigen organischen Körpern dient, nämlich das Salz mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer glühen und das entweichende Wasser in einer Chlorcalciumröhre auffangen. Selten wird es zweckmässig oder nothwendig sein, die salpetrige Säure der Salze in Salpetersäure zu verwandeln und diese zu bestimmen. Die Umwandlung kann durch Digestion der Lösung mit Bariumsuperoxyd oder Bleisuperoxyd bewerkstelligt werden.

Das salpetrigsaure Silberoxyd, ein wasserfreies Salz, leicht von völliger Reinheit zu erhalten, hinterlässt beim Glühen metallisches Silber, seine Zusammensetzung kann daher mit grosser Genauigkeit ermittelt werden. 10 Grm. des Salzes geben 7,013 Grm. Silber; diese entsprechen 7,532 Grm. Silberoxyd, das ist 75,32 Procent; es bleiben also für salpetrige Säure 2,468 Grm., das ist 24,68 Proc. Mit vollem Rechte wird das Salz als ein neutrales betrachtet, als ein Salz, welches auf 1 Aeq. Silberoxyd (AgO) 1 Aeq. salpetrige Säure enthält. Nach der gefundenen Zusammensetzung kommen darin auf 116 Silberoxyd (1 Aeq.) 38 salpetrige Säure, welches also das Aequivalent der Säure ausdrücken ($75{,}32 : 24{,}68 = 116 : 38$).

Der Betrag des Stickstoffgehalts der Säure wird gefunden, indem man eine gewogene Menge des Silbersalzes genau so behandelt, wie das salpetersaure Bleioxyd zur quantitativen Ermittlung des Stickstoffgehalts der Salpetersäure (Seite 420). 2 Grm. des Salzes, worin, nach der eben gefundenen Zusammensetzung, 0,4936 Grm. salpetrige Säure enthalten sind, geben 0,182 Grm. Stickstoff; die Säure besteht danach in 100 aus: Stickstoff 36,87 und Sauerstoff 63,13. Für 38 Säure, nämlich für 1 Aeq. Säure berechnen sich hieraus: 14,08 Stickstoff und 23,99 Sauerstoff, was ersichtlich 1 Aeq. Stickstoff (14) und 3 Aeq. Sauerstoff (24) anzeigt. Die salpetrige Säure ist also NO_3; das Silbersalz ist: AgO, NO_3.

Die Zersetzung, welche das salpetrigsaure Ammon beim Erhitzen erleidet, nämlich das Zerfallen desselben in Wasser und Stickstoff, lässt über die Zusammensetzung der salpetrigen Säure ebenfalls keinen Zweifel, denn die Zersetzung kann, wie sie erfolgt, nur erfolgen, wenn die salpetrige Säure nach der Formel: NO_3 zusammengesetzt ist ($N_4NO, NO_3 = 4\,HO$ und $2\,N$).

Verbindungen mit Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff im freien Zustande gekannt, die Verbindung von 3 Aequivalenten Wasserstoff und 1 Aequivalent Stickstoff, also die Verbindung H_3N. Sie wird nicht Stickstoffwasserstoff genannt, sondern heisst Ammoniak. In gewissen Verbindungen glaubt man indess noch eine zweite Verbindung der beiden Elemente annehmen zu müssen, oder zu dürfen, das Ammonium: H_4N. Man glaubt z. B. sehr allgemein, dass nicht eine Verbindung von Ammoniak (H_3N) und Chlorwasserstoffsäure (HCl) entstehe, wenn Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure zusammentreffen, sondern dass sich Chlorammonium (H_4N) Cl bilde,

dass also der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure in das Ammoniak übergehe, dies in Ammonium verwandle. Was zur Annahme von Ammonium in dieser Verbindung und andern Verbindungen berechtigt, wird später angegeben werden. Früher glaubte man in gewissen Verbindungen auch noch die Verbindungen: H_2N (Amid, Amidogen) und HN (Imid, Imidogen) enthalten. Es giebt z. B. eine Verbindung von der Formel: KaH_2N; sie kann als eine Verbindung von Kalium und Amid betrachtet werden, als $Ka(H_2N)$; sie lässt sich aber, und wohl richtiger, als Ammoniak betrachten, in welchem 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Kalium vertreten ist, als $\left.\begin{matrix}Ka\\H_2\end{matrix}\right\}N$, sie ist, wie man sagt, eine Verbindung vom Typus Ammoniak. In gleicher Weise wurden diejenigen Verbindungen vom Typus Ammoniak, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch ein anderes Radical vertreten sind, als Imidverbindungen angesehen. Bemerkt zu werden verdient, dass man auch jetzt diese Verbindungen Amide und Imide zu nennen pflegt, so heisst die Verbindung: $\left.\begin{matrix}Ka\\H_2\end{matrix}\right\}N$, Kaliumamid oder Amidkalium.

Ammoniak. — Formel: H_3N oder H_3N ($^vH_6{}^vN_2$), auch NH_3. — Aequivalent, Atomgewicht: 17 oder 212,5. — In 100: Wasserstoff 17,65, Stickstoff 82,35. — Specifisches Gewicht des Gases, berechnet, 0,5873 (Luft = 1), 0,531 (Sauerstoffgas = 1), 8,5 (Wasserstoffgas = 1).

Das Ammoniak ist ein farbloses, stark alkalisches Gas, leicht erkennbar an dem höchst stechenden Geruche, den es besitzt. Von Wasser wird es in so bedeutender Menge aufgelöst (absorbirt), dass man es nicht über Wasser auffangen kann.

Der Salmiak, das Salz, aus welchem noch jetzt das Ammoniak in der Regel dargestellt wird, hiess in früherer Zeit (so bei Geber) *Sal armeniacum*, später wurde dieser Name in *Sal ammoniacum* umgeändert, womit man in den ältesten Zeiten das Steinsalz (Kochsalz) bezeichnete. Von *Sal ammoniacum* hat das Ammoniak seinen Namen erhalten, aber ziemlich spät, denn erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts wurde von französischen Chemikern das Wort *ammoniaque* gebraucht. Im Deutschen gab man dies Wort anfangs durch Ammonium wieder. Vorher ging das Ammoniak unter den Namen flüchtiges Laugensalz, flüchtiges Alkali, und man warf kohlensaures Ammon damit zusammen, unterschied noch nicht zwischen beiden. Pristley fing zuerst Ammoniakgas über Quecksilber auf; er nannte das Gas alkalische Luft.

Freies Ammoniak kann in der Natur nicht vorkommen, den Grund werden wir später kennen lernen; wo Verbindungen, die wir Ammoniakverbindungen nennen, sich finden und auf welche Weise Ammoniak und Ammoniakverbindungen entstehen, wird ebenfalls später besprochen werden.

Fig. 124.



Zur Darstellung kleiner Mengen von Ammoniakgas kann man den in Fig. 124 abgebildeten Apparat benutzen. Man giebt in das Fläschchen 1 Thl. gepulverten Salmiak (das Salz ist Handelsartikel, wird fabrikmässig bereitet) und ohngefähr 2 Thle. mit Wasser zu pulvrigen Hydrat gelöschten Kalk, ver-

mischt dieselben in dem Fläschchen, setzt das Gasleitungsrohr auf und erwärmt. Das Gas entweicht schon in gelinder Wärme, man fängt es, nachdem die Luft verdrängt ist, über Quecksilber auf.

Der Salmiak enthält die Bestandtheile von 1 Aeq. Ammoniak (H_3N) und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure (HCl); der Kalk (CaO) entbindet daraus Ammoniak:

$$H_3N + HCl \text{ und } CaO \text{ geben: } CaCl \text{ und } HO \text{ und } H_3N.$$

Es entstehen also bei der Einwirkung des Kalks auf Salmiak, Chlorcalcium und Wasser, und Ammoniak wird frei.

Für die Bereitung grösserer Mengen des Gases wird ein Glaskolben genommen, oder es wird der für die Darstellung der Ammoniakflüssigkeit, der Lösung des Gases, dienende, unten beschriebene eiserne Apparat angewandt. Soll das Gas völlig trocken sein, so schüttet man auf das Gemisch von Salmiak und gelöschtem Kalk eine Lage gebrannten (ungelöschten) Kalk, in kleinen Stücken, welcher den grössten Theil des Wassers zurückhält, und lässt schliesslich das Gas durch Röhren oder Flaschen gehen, worin sich Kalihydrat oder Kalk in Stücken befindet. Chlorcalcium ist nicht anwendbar zum Trocknen des Gases, weil es das Gas absorbirt, indem es sich damit verbindet; auch Schwefelsäure ist aus gleichem Grunde nicht zu gebrauchen.

Sehr bequem wird das Gas auch dadurch erhalteu, dass man in einem Gasentwicklungsgefässe höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit erwärmt. Vogel lässt vorher Chlorcalcium in derselben lösen.

Wie schon gesagt, ist das Ammoniakgas farblos und besitzt es einen äusserst stechenden Geruch. Es reizt heftig zu Thränen. Der Geschmack ist brennend alkalisch, es färbt Curcumapapier braun und geröthetes Lackmuspapier blau, wie es Alkalilaugen thun, aber die Bräunung des Curcumapapiers verschwindet an der Luft, weil das Ammoniak sich verflüchtigt. Das specifische Gewicht des Gases ist zu 0,596 gefunden worden (Luft = 1); es hat also ein weit geringeres specifisches Gewicht als Luft (siehe unten). 1 Liter wiegt 0,7625 Grm.

Durch den elektrischen Funken wird das Gas in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Stickstoff, zerlegt, aber die Zerlegung erfolgt nur in unmittelbarer Nähe des Funkens, sie pflanzt sich nicht fort und es ist daher eine grosse Anzahl von Funken nöthig, um sie vollständig zu machen. Das Gas verdoppelt dabei sein Volumen (siehe unten). Man bringt für den Versuch das Gas über Quecksilber in eine Eudiometerröhre (Seite 224), deren Drähte mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Apparats in Verbindung gesetzt sind.

Dass es die Hitze des elektrischen Funkens ist, welche die Zerlegung veranlasst, dafür spricht, dass das Gas auch Zersetzung erleidet, wenn man es durch eine glühende Porzellanröhre leitet. Die Zersetzung erfolgt leichter, wenn die Röhre mit Porzellanstücken gefüllt ist.

Das Ammoniakgas ist natürlich nicht athembar und brennende Körper verlöschen in demselben. Strömt es aus einer engen Röhre in Sauerstoffgas aus, so brennt es, angezündet, mit grünlich gelber Flamme. Der Versuch gelingt indess nicht leicht und die Verbrennung hört schnell auf. Sehr gut ist die Verbrennung des Gases durch Sauerstoffgas, mittelst des

Ansatzrohres von Maugham für das Knallgasgebläse, des sogenannten Daniell'schen Hahnes (Seite 210) zu bewerkstelligen. Senkt man eine Glasröhre, aus deren nach oben gebogener Spitze Sauerstoffgas ausströmt, in einen weiten Kolben, welcher zu $^1/_8$ mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist, die man in gelindem Sieden erhält, so tief ein, dass sich die Mündung der Röhre etwas unter dem Rande der Mündung des Kolbens befindet, so lässt sich das Sauerstoffgas entzünden und brennt mit grünlichgelber Flamme fort, wenn man die Röhre tiefer in den Kolben hinablässt (Heintz[1]). Der Versuch zeigt, dass man eben so gut sagen kann, der Sauerstoff verbrennt brennbare Körper, als der Sauerstoff wird durch brennbare Körper verbrannt (Seite 137). In atmosphärischer Luft brennt das Ammoniakgas nur, wenn es in die Flamme eines brennenden Körpers geleitet wird, z. B. in eine Kerzenflamme, oder in die untere Oeffnung eines Argand'schen Gasbrenners mit Glasschornstein. Regulirt man die Gasflamme so, dass sie kaum sichtbar ist, so erhebt sich beim Zuströmen von Ammoniakgas sogleich die leckende grünlich-gelbe Gasflamme (Hofmann).

Von Chlorgas wird das Ammoniakgas unter Feuererscheinung zerlegt; es entsteht Chlorammonium (Salmiak) und Stickstoffgas wird frei ($4\,H_3N$ und $3\,Cl$ geben: $3\,H_4NCl$ und N). Brom wirkt auf gleiche Weise, ebenso Jod in höherer Temperatur. Lässt man aber zu erkältetem Jod Ammoniak treten, so bildet sich eine braune, zähe Flüssigkeit, welche, mit Wasser behandelt, eine Lösung von Jodammonium giebt, unter Zurücklassung von sogenanntem Jodstickstoff, einer schwarzen höchst explosiven Verbindung.

Leitet man Ammoniakgas über glühende Kohlen, so resultiren Cyanammonium (H_4N, C_2N) und Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas (siehe Cyan).

Wird das Gas über schwach erhitztes Kalium oder Natrium geleitet, so entstehen Amidkalium und Amidnatrium (siehe Kalium und Natrium). Eisen, Kupfer, Platin, Gold, Silber (als Draht) zersetzen das Gas in hoher Temperatur in Stickstoffgas und Wasserstoffgas, die beiden ersten Metalle erscheinen dann spröde, es ist möglich, dass sie vorübergehend in Stickstoffmetalle umgeändert werden.

Auf die Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas reducirt werden, wirkt das Ammoniakgas entweder nur wie jenes Gas, das heisst reducirend, indem Wasser entsteht und der Stickstoff frei wird, oder der Stickstoff verbindet sich mit den reducirten Metallen, es entstehen zugleich Stickstoffmetalle.

Das Ammoniakgas gehört zu denjenigen Gasen, welche sich zur Flüssigkeit verdichten lassen. Das flüssige Ammoniak ist farblos, äusserst beweglich. Faraday fand das specifische Gewicht bei $+ 10^0$ C. 0,76; später berechnete er für die Temperatur $15{,}5^0$ C. das specifische Gewicht 0,731. Andreef[2]) berechnet aus seinen Versuchen die folgenden specifischen Gewichte:

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. CXXX, S. 102. Heintz warnt vor dem Versuche, wie ihn Hofmann anstellt (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. CXV, S. 285), es kann dabei Explosion stattfinden. Hofmann lässt nämlich das Sauerstoffgas in Ammoniakflüssigkeit eintreten, welche in einem Kolben siedet, und das Gemisch von Ammoniakgas und Sauerstoffgas an der Mündung des Kolbens anzünden.

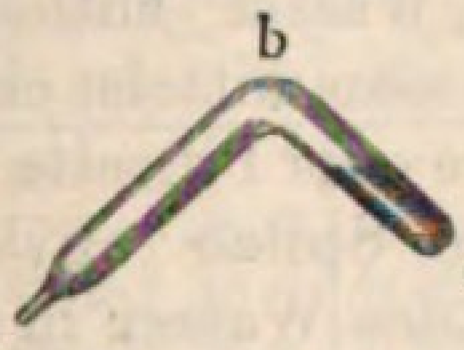
[2]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. CX, S. 1.

Temperatur	specifisches Gewicht
— 10,7° C.	0,6502
+ 1,1 „	0,6347
5,4 „	0,6288
10,4 „	0,6228
16,5 „	0,6134

Nach Jolly [1]) ist das specifische Gewicht bei 0° C. 0,623, bezogen auf Wasser von 0° C.

Die Tension des flüssigen Ammoniaks beträgt nach Faraday [2]) bei 28,3° C. 10 Atmosphären, und dieser Druck wird daher bei dieser Temperatur zur Verdichtung des Gases erforderlich sein; bei 16,3° C. ist die Tension 7 Atmosphären, bei 0° C. 4,5 Atmosphären, bei — 12,5° C. 3 Atmosphären. Bei einer Kälte von — 40° C. erfolgt die Verflüssigung unter gewöhnlichem Luftdrucke und in noch bedeutenderer Kälte wird das Gas in eine weisse, durchscheinende krystallinische Masse verwandelt, die bei — 75° C. schmilzt und die, wegen der geringen Tension bei der niederen Temperatur, keinen Geruch besitzt.

Fig. 125.



Die Verflüssigung des Gases lässt sich am leichtesten auf folgende Weise bewerkstelligen. Man schüttet in den Schenkel *ab* der gebogenen starken Glasröhre, Fig. 125, die Verbindung von Ammoniak und Chlorsilber, welche man erhält, indem man über fein geriebenes Chlorsilber, das sich in einer Glasröhre befindet, unter Abkühlung der Röhre, getrocknetes Ammoniakgas leitet, so lange es noch aufgenommen wird. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass der Schenkel *cb* der Röhre vor dem Einschütten des Chlorsilber-Ammoniaks noch offen und nicht ausgezogen ist. Nachdem man dann diesen Schenkel von etwa daran haftenden Chlorsilber-Ammoniak mittelst einer Federfahne vollständig gereinigt hat, wird er ausgezogen und zugeschmolzen. Man erwärmt dann den Schenkel *ab* vorsichtig und allmälig durch eine Lampe, während der Schenkel *cb* in Eis oder eine Kältemischung (z. B. Glaubersalz und Salzsäure) taucht. Nach kurzer Zeit findet sich das aus dem Chlorsilber-Ammoniak durch die Wärme ausgetriebene Ammoniak in dem erkalteten Schenkel zur Flüssigkeit verdichtet. Weshalb, ist leicht einzusehen. Angenommen, das in die Glasröhre gebrachte Chlorsilber-Ammoniak enthalte so viel Ammoniak, als 200 CC. Ammoniakgas entspricht, und der Raum in der Röhre betrage 10 CC., so werden die 200 CC. Ammoniakgas auf 10 CC. zusammengepresst, entsprechend einem Drucke von 20 Atmosphären. Es war Faraday, welcher dies einfache Verfahren, Gase zu verflüssigen, zuerst in Anwendung brachte. Nimmt man die Glasröhre, nachdem sich darin flüssiges Ammoniak angesammelt hat, aus dem Eise oder der Kältemischung, so absorbirt das Chlorsilber das Ammoniakgas, oder den Ammoniakdampf, wieder und das flüssige Ammoniak verschwindet. Die Röhre kann deshalb beliebig oft zu dem Versuche benutzt werden. Erwärmt man den Schenkel, worin sich das flüssige Ammoniak befindet, mit der Hand, so fängt dasselbe an zu sieden.

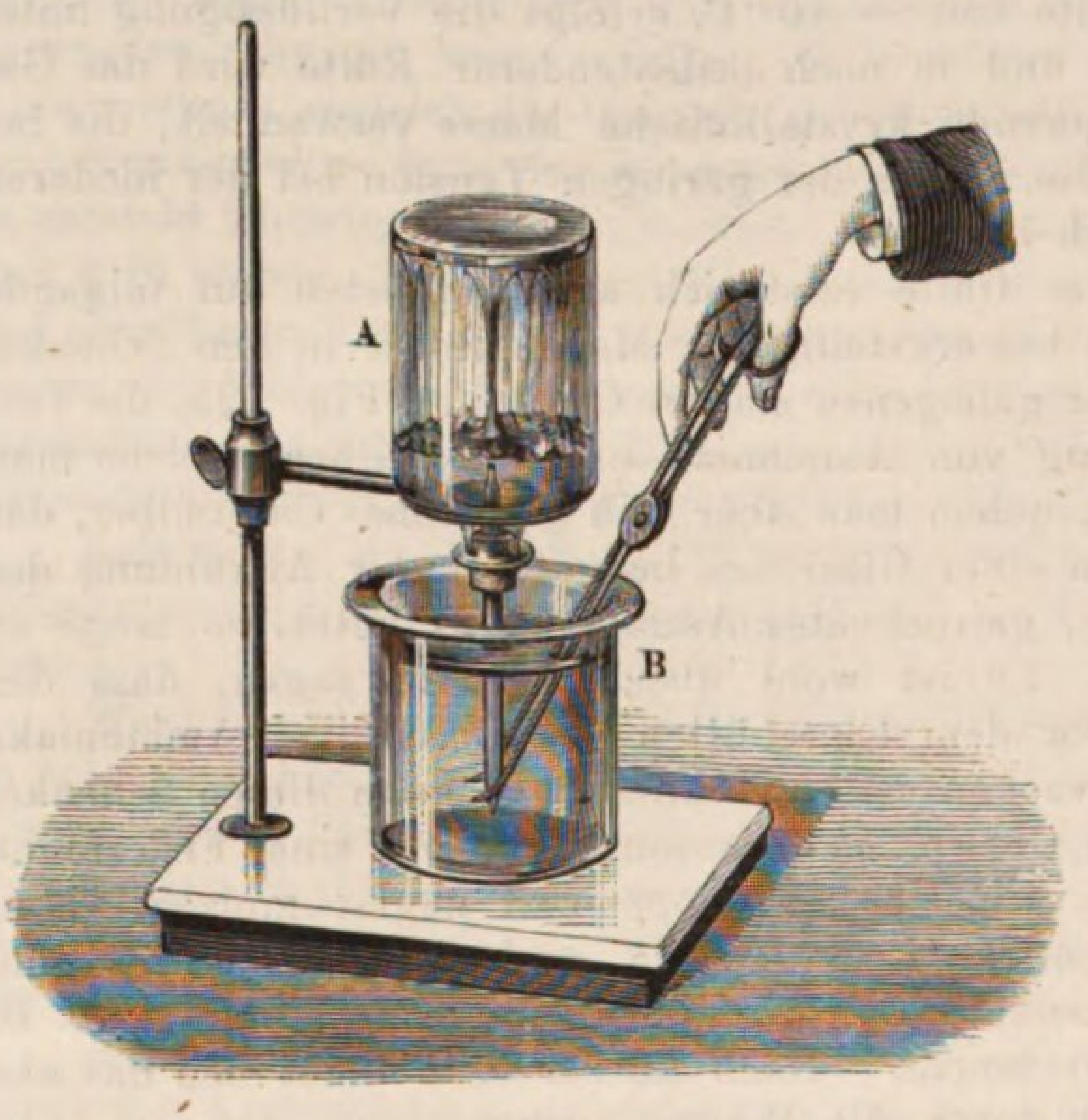
Bussy verflüssigte das Ammoiakgas ohne Anwendung von Druck, indem er das getrocknete Gas in einen kleinen Ballon treten liess, welcher

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. CXVII, S. 181. — [2]) Ebend. Bd. CVI, S. 158.

von flüssiger schwefliger Säure umgeben war, deren Verdampfung durch die Luftpumpe befördert wurde. Er erhielt in 2 Stunden $^1/_{10}$ Liter flüssiges Ammoniak.

Das Ammoniakgas wird in höchst bedeutender Menge von Wasser absorbirt, aufgelöst. Leitet man das Gas in kaltes Wasser, durch ein Gasleitungsrohr, was bis auf den Grund des Wassers hinabreicht, so sieht man, wenn das Gas luftfrei ist, keine Gasblasen in die Höhe steigen, so rasch erfolgt die Absorption. Die entstehende Lösung wird **Ammoniakflüssigkeit** genannt. Sehr anschaulich und elegant lässt sich das energische Absorbirtwerden des Ammoniakgases von Wasser durch folgenden Versuch zeigen. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche *A*, Fig. 126, ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen eine an beiden Enden spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die Spitze im Innern der Flasche ist offen, die andere zugeschmolzen und taucht in ein Gefäss, das kaltes Wasser enthält. Bricht man mittelst einer Scheere oder Pincette die letztere Spitze ab, so dringt das Wasser in die Flasche, wie in einen leeren Raum, bildet anfangs einen dünnen Strahl, dann, wenn die Spitze mit Wasser bedeckt ist, eine Garbe, und die Flasche füllt sich sehr rasch. Um die Flasche *A* mit dem Gase zu füllen, giebt man höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit in ein Kochfläschchen, verschliesst es mit einem Korke, durch welchen eine gerade, weite Glasröhre hindurchgeht, die mindestens so lang ist, als die Flasche *A* tief ist und erwärmt das Fläschchen bis zur Gasentwicklung, während man die ausgetrocknete Flasche *A* darüber hält, natürlich so, dass die Glasröhre den Boden der Flasche berührt. Sobald man sicher sein kann, dass die Flasche gefüllt ist, hebt man sie ab und verschliesst sie, ihre Mündung nach unten gekehrt, mit dem oben erwähnten Korke, dann stellt man sie auf den Träger des Statifs über das Gefäss mit Wasser, wie es aus der Abbildung ersichtlich. Sollte nach dem Abbrechen der untern Spitze der Glasröhre, das Wasser nicht rasch genug in der Röhre aufsteigen, so befördert man dies durch Abkühlen der Flasche *A*, z. B. durch aufgetröpfelten Aether.

Fig. 126.



Bringt man in eine, über Quecksilber mit Ammoniakgas gefüllte Röhre ein Stück Eis, so schmilzt dieses augenblicklich und das Wasser absorbirt dann das Gas.

Auch Alkohol und Aether absorbiren das Ammoniakgas in sehr bedeutender Menge. Das Auflösungsvermögen des Wassers (auch des Alkohols

und Aethers) für Ammoniakgas ist um so grösser, je niedriger die Temperatur; Siedhitze treibt aus der Lösung das Gas vollständig aus, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur dunstet eine bedeutende Menge Gas davon ab; daher der starke Geruch der Lösung.

Ueber den Betrag der Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser bei verschiedenen Temperaturen liegen die Resultate neuerer Versuche vor. Nach Bunsen nimmt 1 Vol. Wasser bei 0° C. 1050 Vol. des Gases auf; bei 10° C. 813 Vol., bei 15° C. 727 Vol., bei 20° C. 654 Vol. Roscoe und Dittmar[1]) geben an, dass 100 Grm. Wasser, unter einem Drucke von 760^{mm} bei 0° C. 87,5 Grm. Ammoniak aufnehmen, bei 10° C. 67,9 Grm. bei 16° C. 58,2 Grm., bei 20° C. 52,6 Grm. Sims[2]) fand für dieselbe Menge von Wasser und denselben Druck, bei 0° C. 89,9 Grm. Ammoniak, bei 10° C. 68,4 Grm., bei 16° C. 57,8 Grm., bei 20° C. 51,8 Grm.

Tabelle der specifischen Gewichte der Ammoniakflüssigkeit, bei deren verschiedenem Gehalte an Ammoniak. Temperatur + 14° C. Von Carius.

Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak
0,8844	36,0	0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8848	35,8	0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
0,8852	35,6	0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
0,8856	35,4	0,8991	29,4	0,9150	23,4	0,9333	17,4	0,9542	11,4	0,9773	5,4
0,8860	35,2	0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
0,8864	35,0	0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,8868	34,8	0,9006	28,8	0,9168	22,8	0,9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
0,8872	34,6	0,9011	28,6	0,9174	22,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
0,8877	34,4	0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
0,8881	34,2	0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
0,8885	34,0	0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,8889	33,8	0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
0,8894	33,6	0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
0,8898	33,4	0,9041	27,4	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
0,8903	33,2	0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0,9623	9,2	0,9863	3,2
0,8907	33,0	0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,8911	32,8	0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
0,8916	32,6	0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
0,8920	32,4	0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
0,8925	32,2	0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
0,8929	32,0	0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,8934	31,8	0,9083	25,8	0,9257	19,8	0,9456	13,8	0,9677	7,8	0,9924	1,8
0,8938	31,6	0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
0,8943	31,4	0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1,4
0,8948	31,2	0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9950	1,2
0,8953	31,0	0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
0,8957	30,8	0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
0,8962	30,6	0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
0,8967	30,4	0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
0,8971	30,2	0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 355. — [2]) Ebend. Bd. CXVIII, S. 34

Das Volumen des Wassers vergrössert sich durch Aufnahme des Gases sehr bedeutend und das specifische Gewicht der entstehenden Ammoniaklösung, Ammoniakflüssigkeit, ist um so geringer, je reicher dieselbe an Ammoniak ist.

Die vorstehende (Seite 453) sehr umfangreiche Tabelle über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak, bei verschiedenen specifischen Gewichten verdanken wir Carius[1]).

Die folgende Tabelle ist von mir vor mehr als dreissig Jahren nach Versuchen berechnet worden.

Tabelle der specifischen Gewichte der Ammoniakflüssigkeit bei deren verschiedenem Gehalte. Temperatur 16° C. Von Otto.

Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,0759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

Die Ammoniakflüssigkeit erleidet die ausgedehnteste Anwendung in den Laboratorien und wird auch für gewerbliche Zwecke vielfach benutzt (siehe unten). Eine Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Gehalte, meistens 10 Procent (0,960 specifisches Gewicht), ist das *Ammoniacum causticum solutum*, der *Liquor Ammonii caustici*, der Salmiakgeist, Salmiakspiritus, der Apotheken.

Das Allgemeine über die Bereitung der Ammoniakflüssigkeit ist bald gesagt: man leitet gewaschenes Ammoniakgas in destillirtes Wasser; das Specielle des Verfahrens der Bereitung soll in dem Folgenden erörtert werden.

Ein trocknes Gemenge von gepulvertem Salmiak und Kalkhydrat (gelöschten Kalk), wie es oben zur Entwicklung von Ammoniakgas em-

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. XCIX, S. 164.

pfohlen wurde, lässt sich wegen der lockeren porösen Beschaffenheit, in Folge der es die Wärme schlecht leitet, in einem Glaskolben (als Entwicklungsgefäss) nicht vollständig zerlegen. Aus dem Innern der Masse entweicht noch Ammoniak, wenn der untere Theil des Kolbens schon bis zur Erweichung erhitzt ist; der Kolben geht jedesmal verloren. In einem eisernen Kolben, oder einem andern passenden eisernen Gefässe, kann die Zersetzung des Salmiaks durch das Kalkhydrat vollständig erreicht werden, kann also alles Ammoniak erhalten werden, aber es ist dazu lange anhaltende und zuletzt sehr bedeutende Hitze erforderlich und wenn der Salmiak nicht völlig frei ist von Empyreuma (brenzlichem Oele) oder wenn eine Spur Lutum oder organische Substanz in die Masse kommt, so erhält die Ammoniakflüssigkeit einen empyreumatischen, brenzlichen, Geruch. Es ist deshalb rathsam, dem Gemenge von Salmiak und Kalkhydrat soviel Wasser zuzusetzen, dass es beim Erhitzen flüssig wird. Die gerügten Uebelstände zeigen sich dann nicht; die Zersetzung des Salmiaks erfolgt viel leichter, auch schon aus dem Grunde, weil der Salmiak in Lösung mit dem Kalke in Berührung kommt.

Der Theorie nach reicht zur vollständigen Zersetzung von 1 Aeq. Salmiak (53,3) 1 Aeq. Kalk (28) aus:

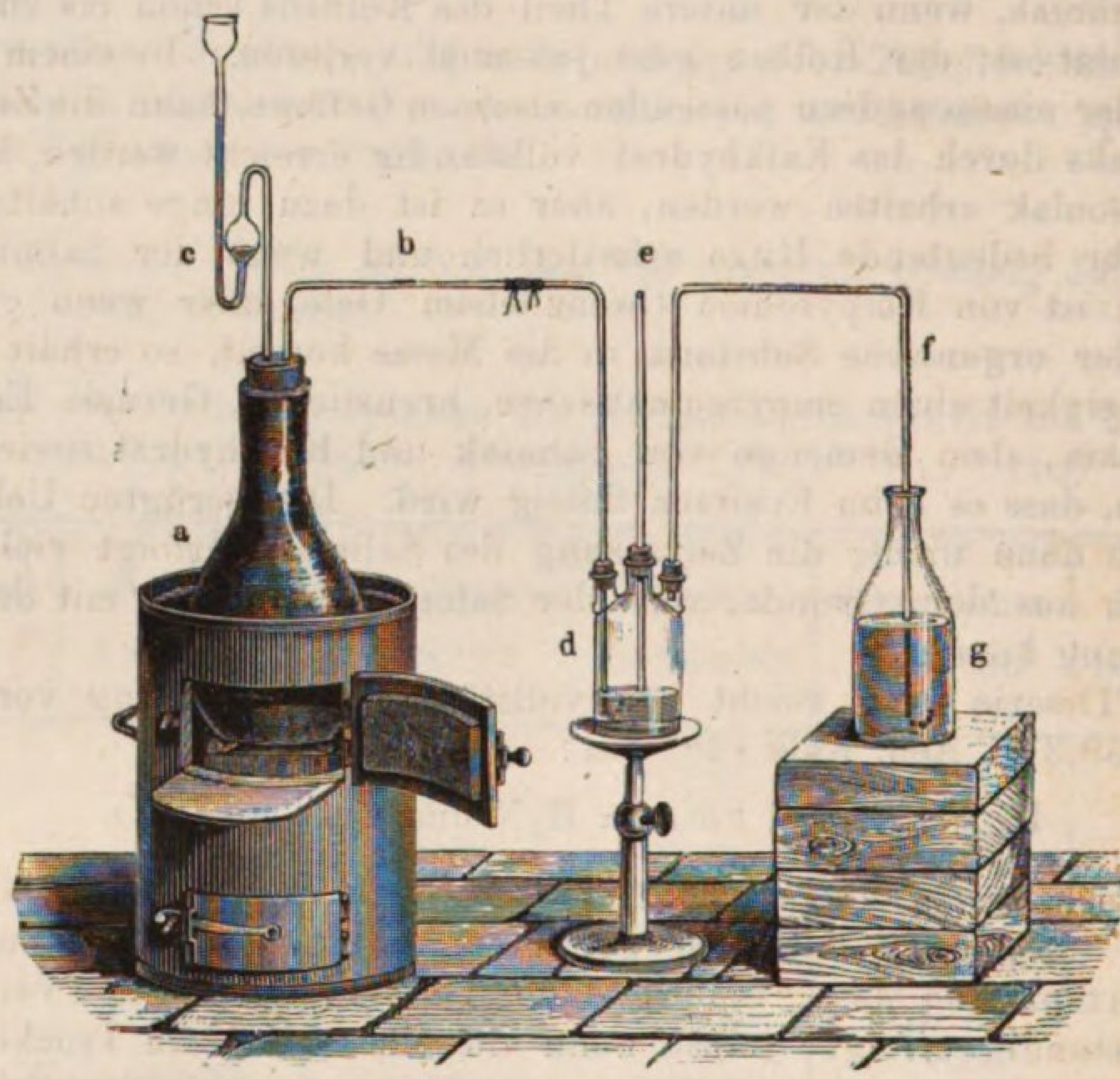
$$H_3N, HCl \text{ und } CaO = H_3N \text{ und } CaCl \text{ und } HO.$$

Diesem Verhältnisse entspricht 1 Thl. Salmiak und etwas mehr als $^1/_2$ Thl. Kalk. Mohr hat nun aber gefunden, dass in der, durch Zusatz von Wasser verflüssigten Masse, die Zersetzung bei dem angegebenen Verhältnisse nicht vollständig erfolgt, selbst wenn die Masse bis zum Trockenwerden erhitzt wird. Es entsteht nämlich, nach Mohr, nicht Chlorcalcium, sondern eine Verbindung von Chlorcalcium mit Kalk, ein basisches Chlorcalcium, dessen Kalk erst bei hoher Temperatur zersetzend auf den Salmiak wirkt [1]). Man muss, nach Mohr, auf 4 Thle. Salmiak 5 Thle. Kalk anwenden, soll die Zersetzung mit Leichtigkeit vollständig erfolgen. In diesem Falle ist aber der Rückstand eine Masse, die durch Wasser äusserst schwierig aufgeweicht wird, die sich deshalb aus einem Glaskolben nur schwierig und sehr langsam entfernen lässt, weil fördernde mechanische Hülfsmittel kaum anwendbar sind, da sie den Kolben in grosse Gefahr bringen. Man hat also nur die Wahl, entweder auf 4 Thle. Salmiak 5 Thle. Kalk zu nehmen und ein eisernes Entwicklungsgefäss zu benutzen; man erhält dann nahezu die ganze Menge Ammoniak, welche der Salmiak zu liefern vermag; — oder die Menge des Kalks zu vermindern, etwa gleiche Theile Salmiak und Kalk oder 5 Thle. Salmiak und 4 Thle. Kalk anzuwenden, in welchem Falle ein Glaskolben als Entwicklungsgefäss dienen kann, weil sich der Rückstand durch heisses Wasser und schliessliche Anwendung von ein wenig Salzsäure leicht daraus entfernen lässt; aber man erhält dann nicht die ganze Menge Ammoniak. Die Wahl ist nicht schwer, man wird ein eisernes Entwicklungsgefäss benutzen, und in der That hat jedes gut eingerichtete Laboratorium ein solches zu dem fraglichen Zwecke.

[1]) Bolley ist dagegen aufgetreten (Chem. Centralblatt, 1859, S. 602), aber Mohr hat in der neuen Auflage seines Commentars zur Preuss. Pharmacopoe die Ansicht festgehalten.

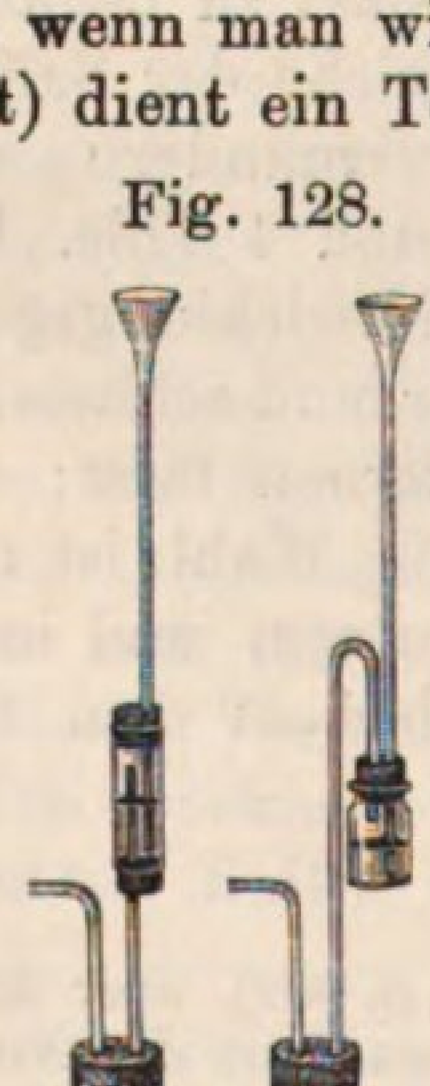
Fig. 127 zeigt einen Apparat zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit mit Hülfe eines eisernen Kolbens.

Fig. 127.



Man bringt in den Kolben *a*, dessen Hals so weit ist, dass man mit der Hand in denselben kommen kann, den gepulverten Salmiak (man nimmt am bequemsten krystallisirten) und den mit Wasser zu einem pulvrigen Hydrate gelöschten Kalk (der auch wohl gesiebt ist), und bewirkt die Mengung durch Umrühren mit einem starken hölzernen oder eisernen Stabe. Dann giebt man nach und nach so viel Wasser zu, dass eine feuchte, ballende (backende, klümprige) Masse entsteht, oder eine Masse, die eben anfängt breiig zu werden und verschliesst den Kolben mit dem eingeschliffenen eisernen Stöpsel, in welchem mittelst durchbohrter Körke das Gasleitungsrohr *b*, und, wenn man will, das Sicherheitsrohr *c* befestigt werden [1]). Als Lutum (Kitt) dient ein Teig aus Mandelkleie, Roggenmehl und Wasser, oder ein Oelkitt aus Firniss und Kreide.

Fig. 128.



Soll der Kolben durch Holzkohlenfeuer erhitzt werden, so kommt er in einen Windofen zu stehen, wie es die Abbildung zeigt. Bei dem Gebrauche

[1]) Wem ein Sicherheitsrohr von obiger Einrichtung nicht zur Hand ist, der kann sich ein solches mit Hülfe eines Stückes einer weiten Glasröhre oder eines Opodeldocgläschens anfertigen, wie es Fig. 128 zeigt. Bei einem eisernen Gasentwicklungsgefässe ist übrigens ein Sicherheitsrohr nicht eben nothwendig, sollte wegen Mangel an Aufmerksamkeit der Inhalt der Waschflasche in das Gefäss zurücksteigen, so kann dies keinen Nachtheil bringen.

von rauchgebendem Heizmateriale wird ein Ofen benutzt, der ein seitliches Rauchrohr hat und der, nach dem Einstellen des Kolbens, oben durch Ringe zugelegt werden kann. Statt dessen ist auch ein Feuerloch des Heerdes mit Abzugscanal anwendbar.

Die Wasserflasche *d*, die mit einem weiten Sicherheitsrohr *e* versehen, und geräumig sein muss, enthält ein wenig Wasser; das Rohr *f* leitet das gewaschene Gas in die Absorptionsflasche *g*. Dem Rohre giebt man bei *f* zweckmässig eine Kautschukverbindung, um es beweglicher zu machen und für einen andern später zu erwähnenden Zweck. Anstatt des Wassers wird auch wohl dünne Kalkmilch in die Waschflasche gebracht; man hat sich dann um so mehr zu hüten, dass von dem Inhalte der Waschflasche in die Absorptionsflasche übergerissen werde.

Als Absorptionsflasche kann jede beliebige Flasche mit enger Mündung dienen. Man füllt dieselbe nur zu $^2/_3$ mit destillirtem Wasser und stellt sie, um sie erforderlich kühl zu halten, in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Ist Schnee oder Eis vorhanden, so umgiebt man die Flasche mit diesem. Die Untersätze unter die Flasche nimmt man so hoch, dass sich die Flasche bequem gegen eine andere austauschen lässt. Es ist nämlich der besseren Abkühlung wegen zweckmässig, das Wasser in mehrere Flaschen zu vertheilen (siehe unten). Das Gasleitungsrohr muss bis auf den Boden der Flasche hinabgehen, weil, wie schon gesagt, das specifische Gewicht der entstehenden Ammoniakflüssigkeit geringer ist, als das des Wassers.

Sobald der Apparat auf beschriebene Weise zusammengestellt, und das Lutum etwas abgetrocknet ist, bewerkstelligt man die Entwicklung des Ammoniakgases durch lange anhaltendes gelindes und nur zuletzt verstärktes Feuer. Das entwickelte Gas wird anfangs von dem Wasser der Waschflasche absorbirt, und nur die Luft des Apparats geht durch das Absorptionswasser. Aber bald wird das Waschwasser gesättigt und so warm, dass es das Ammoniakgas nicht mehr zurückhält; dies gelangt dann in das Absorptionswasser, von welchem es mit grosser Begierde aufgenommen wird, wenn man nur für hinreichende Abkühlung Sorge trägt. Man entfernt deshalb das erwärmte Kühlwasser von Zeit zu Zeit mit einem Heber und ersetzt es durch kaltes Wasser, resp. Schnee oder Eis. Anfangs geht mit dem Ammoniakgase wenig Wasserdampf über, aber in dem Maasse, als der Ammoniakgehalt des Inhalts des Kolbens geringer wird, vermehrt sich die Menge des Dampfes und erwärmen sich die Leitungsröhren. Gegen das Ende der Operation, nämlich wenn das Waschwasser so heiss geworden ist, dass der eintretende Wasserdampf zum grossen Theil unverdichtet hindurchgeht, wechselt man jedenfalls die Absorptionsflasche gegen eine andere Flasche aus, weil das dann auftretende Gas bisweilen eine nicht rein riechende Ammoniakflüssigkeit giebt.

Das gute Gelingen der Arbeit wird vorzüglich dadurch bedingt, dass sich in dem Gemische von Salmiak und Kalkhydrat, im Kolben, nicht zu wenig und nicht zu viel Wasser befindet und dass man die Temperatur nicht zu rasch und zu sehr steigert. Ist zu wenig Wasser vorhanden, so verflüssigt sich die Masse beim Erwärmen nicht vollständig, woraus der oben erwähnte Nachtheil erwächst, dass die Wärme nur sehr langsam in das Innere derselben dringt, dass also die Zersetzung nur langsam und schwierig vollständig erfolgt. Ist zu viel Wasser in dem Gemische, ist der Inhalt des Kolbens schon vor dem Erhitzen flüssig, so hat derselbe grosse Nei-

gung, überzusteigen, und das Ammoniakgas geht mit einer grösseren Menge Wasserdampf über. Die passendste Menge Wasser ist oben angegeben worden; die Masse im Kolben muss vor dem Erwärmen einen dicken Brei bilden oder eben breiig werden wollen. Sie verflüssigt sich dann beim Erwärmen und entlässt das Ammoniak vollständig, wenn sie im Kolben allmälig so weit eintrocknet, dass sie den flüssigen Zustand verliert. Eine hohe Temperatur ist dazu durchaus nicht erforderlich und je anhaltender gelinde Wärme angewandt wird, desto weniger Wasser geht verhältnissmässig mit dem Ammoniak über. Da sich durch Holzkohlenfeuer eine anhaltend gelinde Wärme am sichersten geben lässt, so sind Holzkohlen, vorausgesetzt, dass der Preis deren Gebrauch überhaupt gestattet, als Feuermaterial anzuempfehlen, wenn es sich nicht um die Bereitung sehr grosser Mengen unseres Präparats handelt, wenn also das Entwickelungsgefäss nicht ein sehr grosses ist.

Ist die Waschflasche nicht zu klein im Verhältnisse zum Inhalte des Entwicklungsgefässes, so wird es nicht erforderlich sein, während der Arbeit aus ihr die Flüssigkeit zu entfernen, die sich darin ansammelt. Muss dies geschehen, so geschieht es am besten auf die Weise, dass man die Kautschukröhre bei *f* an dem Gasleitungsrohre (Seite 456) zusammendrückt. Das Wasser wird dann durch den Druck des Gases und der Dämpfe aus der Sicherheitsröhre der Waschflasche herausgetrieben und hat man diese Röhre oben heberförmig gebogen, so kann man die Flüssigkeit in einer Schale auffangen, sonst muss man sie überfliessen lassen. Nothwendig ist hierfür eine solche Weite der Sicherheitsröhre, dass das Entleeren der Flasche rasch erfolgen kann; denn bei nicht genügender Weite wird der Druck im Apparate, während des Entleerens der Flasche, nachtheilig stark. Die Flüssigkeit ist schwach ammoniakalisches Wasser, das bei einer andern Bereitung der Ammoniakflüssigkeit benutzt werden kann.

Die Concentration, der Gehalt, die Stärke der erhaltenen Ammoniakflüssigkeit ist begreiflich von der Menge des Wassers abhängig, die man zur Absorption des Ammoniakgases angewandt hat. Der Salmiak kann 31,77 Procent Ammoniak liefern, 1 Pfund Salmiak also 0,317 Pfund Ammoniak. Man arbeitet schon recht gut, wenn man in der Praxis 30 Proc. Ammoniak gewinnt. Aus 1 Pfund Salmiak resultiren dann resp. 1 Pfund Ammoniakflüssigkeit von 30 Proc. Gehalt, oder 1,5 Pfd. Ammoniakflüssigkeit von 20 Proc. Gehalt, oder 3 Pfund Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Gehalt und dazu wären für jedes Pfund Salmiak resp. 0,7 Pfd., 1,2 Pfd., 2,7 Pfd. Absorptionswasser anzuwenden. Es ist aber immer sicherer, etwas weniger Wasser zu nehmen, als die berechnete Menge, wenn es sich um die Darstellung einer Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Gehalte handelt, und das Präparat dann durch Verdünnen auf den gewünschten Gehalt zu bringen. Die officinelle Ammoniakflüssigkeit soll 10 Proc. Ammoniak enthalten und mit dieser Stärke wird auch in den chemischen Laboratorien die Ammoniakflüssigkeit in der Regel verwandt. Für die Bereitung einer solchen Ammoniakflüssigkeit würde man z. B. auf jedes Pfund Salmiak nur 2,5 Pfund Absorptionswasser, anstatt 2,7 Pfd., nehmen.

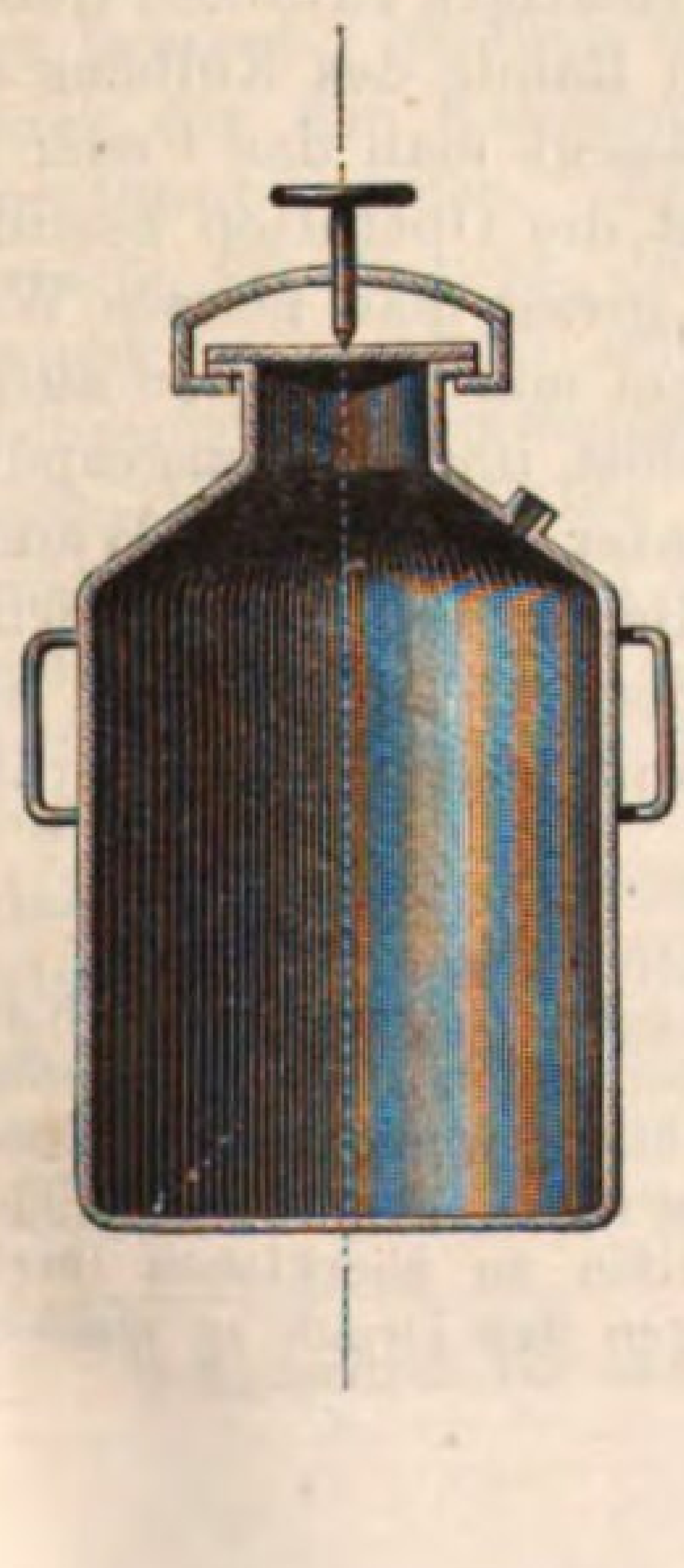
Wie oben angedeutet, verwendet man das Absorptionswasser nach und nach in zwei kleineren Flaschen, die man wiederholt, so oft es nöthig ist, austauscht. Aus diesen Wechselflaschen wird die Ammoniakflüssigkeit in

eine grosse Flasche, Mischflasche, gegeben. In diesen kleineren, dünneren Flaschen ist genügende Abkühlung auf angegebene Weise besser zu erreichen, als in einer grossen Flasche. Man kann das Gas so lange eintreten lassen, als es noch mit Leichtigkeit absorbirt wird; bei guter Abkühlung entsteht dann eine Ammoniakflüssigkeit von mehr als 20 Procent Gehalt, so dass man für die Bereitung einer 10procentigen Ammoniakflüssigkeit nicht die Hälfte des dafür berechneten Absorptionswassers nöthig hat. Bringt man die Gesammtmenge des Wassers in eine grosse Absorptionsflasche, so thut man sehr wohl, zwischen diese und die Waschflasche eine Liebig'sche Kühlröhre einzuschalten (siehe unten).

In welchem Verhältnisse eine gewonnene starke Ammoniakflüssigkeit mit Wasser verdünnt werden muss, um eine schwächere Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Gehalte zu geben, erfährt man auf die Weise, wie es bei Salpetersäure erläutert ist. Man ermittelt den Procentgehalt der concentrirten Flüssigkeit, entweder aus dem specifischen Gewichte und der obigen Tabelle, oder durch Titriren, und dividirt diesen Procentgehalt durch den gewünschten Procentgehalt. Der Quotient giebt an, wie viele Theile der schwächeren Ammoniakflüssigkeit aus 1 Theil der stärkeren entstehen. Angenommen, die concentrirte Ammoniakflüssigkeit zeige das specifische Gewicht 0,918, enthalte also 21,2 Proc. Ammoniak, und sie solle in 10procentige Flüssigkeit verwandelt werden, so ist jedes Pfund derselben bis zu $\frac{21,2}{10} = 2,12$ Pfund zu verdünnen, also mit 1,12 Pfd. Wasser zu vermischen. Oder, die concentrirte Flüssigkeit enthalte 10,8 Proc. Ammoniak, so giebt 1 Gewichtstheil derselben $\frac{10,8}{10} = 1,08$ Gewichtstheile 10-procentiger Ammoniakflüssigkeit, so sind also z. B. 1000 Grm. mit 80 Grm. Wasser zu verdünnen, 100 Loth mit 8 Loth Wasser.

Es wäre wohl kaum nöthig, zu sagen, dass man an die Form des oben Fig. 127 abgebildeten eisernen Entwicklungsgefässes nicht gebunden ist. Mohr empfiehlt ein Gefäss von der in Fig. 129 abgebildeten Gestalt, das in einem mit Rauchrohr versehenen Ofen passt, in diesen, auf den Handhaben ruhend, eingehängt werden kann. Er hält für zweckmässig, einen Rührer in dem Gefässe anzubringen und lässt ein Ableitungsrohr von Blei benutzen (siehe dessen Commentar). Für die fabrikmässige Bereitung des Präparats dienen ähnliche, oder den Destillirblasen gleichende grosse Gefässe von Gusseisen oder Eisenblech. Als Waschflasche dient ein gusseisernes Gefäss von passender Gestalt, das mit einem Wasserstandszeiger und einer Vorrichtung zum Ablassen der angesammelten Flüssigkeit versehen ist. Es ist nämlich über dem Boden eine kurze Röhre (Tubulus, Tille) angegossen, in dieser wird mittelst eines durchbohrten Korkes ein Stück Glasröhre befestigt, und auf diese wird eine, mit einem Quetschhahne zu verschliessende Kaut-

Fig. 129.



schukröhre gesteckt. Wenn man, anstatt dieser Vorrichtung, eine längere aufsteigende Glasröhre mittelst des durchbohrten Korkes in der Tille drehbar befestigt, so kann diese Röhre als Ablassröhre und zugleich als Sicherheitsröhre dienen. Man braucht dann nämlich nur die Röhre so zu drehen, dass der senkrechte Schenkel horizontal zu stehen kommt, um die Flüssigkeit abfliessen zu machen. Begreiflich hängt die Länge dieses Schenkels von der Tiefe ab, bis zu welcher das Glasrohr in das Wasser der Absorptionsflasche taucht. Aus der Waschflasche lässt man das Gas nicht unmittelbar in die Absorptionsflasche treten, sondern zuvor eine Liebig'sche Kühlröhre passiren, um es in der Periode abkühlen zu können, wo es mit heissem Wasserdampf gemischt ist. Als Absorptionsflasche dient ein Schwefelsäureballon, der in einer Wanne steht und recht zweckmässig auf die Weise abgekühlt wird, dass man das Kühlwasser in ein ringförmiges, um die obere Wölbung des Ballons gelegtes Bleirohr leitet, das auf der inneren, dem Ballon zugekehrten Seite kleine Oeffnungen hat (Fresenius).

Wäre man, in Ermangelung eines eisernen Gefässes, durchaus genöthigt, ein Glasgefäss zur Entwicklung des Ammoniakgases anzuwenden, so nimmt man dazu einen Kolben. Abgesehen davon, dass der Kolben auf Drahtgewebe über den Windofen, oder einen Gasofen, oder aber in ein Sandbad zu stehen kommt (Seite 384 Anmerkung), ist der Apparat genau so wie bei Benutzung eines eisernen Kolbens (Fig. 127) zusammenzustellen. Das Vermischen des Kalkhydrats und Salmiaks lässt sich sehr bequem durch Drehen und Schütteln des Kolbens bewerkstelligen, eben so das gleichmässige Anfeuchten des Gemisches mit Wasser, wozu man hier ein wenig mehr Wasser nehmen kann, nämlich soviel, dass die Masse dickbreiig wird. Gasleitungsrohr und Sicherheitsröhre werden in der Mündung des Kolbens am besten mittelst eines zweimal durchbohrten Stöpsels aus Kautschuck befestigt, da Körke von grösserem Durchmesser, wie sie hier nöthig wären, nicht ohne Lutum dicht schliessen und da das Lutum, soll es seinen Zweck erfüllen, vollkommen abgetrocknet sein muss [1]. Der Inhalt des Kolbens wird bei Einwirkung der Wärme völlig flüssig; es bildet sich in einer Periode ein lockerer, grossblasiger Schaum, aber da der Verlauf des Processes sichtbar ist, so ist durch vorsichtiges Erhitzen Uebersteigen leicht zu verhüten. Sobald der Inhalt am Rande des Kolbens anfängt die flüssige Beschaffenheit zu verlieren, mässigt man das Feuer so, dass er ganz allmälig völlig eintrocknet. Dann ist die Operation beendet. Zur Entfernung des Rückstandes aus dem Kolben, giesst man heisses Wasser in denselben, das man täglich erneuert, nachdem man die obere aufgeweichte Schicht mit einem hölzernen Stabe abgelöst und herausgespühlt hat. Zuletzt reinigt man den Kolben mit verdünnter Salzsäure. Wandte man Kalk in geringerer Menge an, als bei der Benutzung eines eisernen Gefässes, z. B. gleiche Theile Salmiak und Kalk oder gar auf 5 Theile Salmiak nur 4 Theile Kalk, so lässt sich der Rückstand weit leichter heraus-

[1]) Es mag ein für allemal gesagt sein, dass man beim Aufsetzen von Kork- oder Kautschuk-Stöpseln auf die Mündungen von Kolben, den Hals des Kolbens oben fest mit der Hand umfasst, und dass dasselbe geschieht, wenn man eine Kochflasche oder andere Flasche verkorkt. Recht zweckmässig ist es, den obersten Theil des Halses des Kolbens, einige Zoll breit, mit Papierstreifen zu überkleben (mehrfach über einander), um den Hals widerstandsfähiger gegen den Druck zu machen.

bringen, aber man hat einen Verlust an Ammoniak, wie oben Seite 455 auseinandergesetzt ist.

Anstatt des Salmiaks kann auch schwefelsaures Ammon zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit genommen werden, hinsichtlich dessen Werthes zu beachten ist, dass es nur 28 Procent Ammoniak zu geben vermag. Da bei der Anwendung des schwefelsauren Ammons Gyps entsteht (schwefelsaurer Kalk), welcher sehr wenig löslich ist, so verlangt das Gemisch aus diesem Ammonsalze und Kalkhydrat mehr Wasser, um breiig zu werden, als das Gemisch aus Salmiak und Kalkhydrat. Vollständige Verflüssigung der Masse beim Erhitzen ist aber durchaus erforderlich, weil das schwefelsaure Ammon nicht flüchtig ist.

Fresenius [1]) empfiehlt als das Zweckmässigste, beide Salze gemeinschaftlich anzuwenden; es ist dann weniger Wasser in das Entwicklungsgefäss zu bringen, als bei der alleinigen Anwendung des Schwefelsäure-Salzes, und der neben dem basischen Chlorcalcium entstehende Gyps verhindert die Bildung eines harten Rückstandes, erhält den Rückstand bröcklich, locker. Für das eiserne Entwicklungsgefäss, welches Fresenius benutzt, werden 13 Pfund Salmiak und 7 Pfund schwefelsaures Ammon (rohe aber nicht brenzliche Salze) genommen, die, gemischt, durch ein Sieb geschlagen sind, so dass die grössten Stücken nicht über Linsengrösse haben. Es werden ferner 20 Pfund Kalk mit 8 Pfund Wasser zu pulvrigem Hydrat gelöscht. Das Salzgemisch und das Kalkhydrat werden in abwechselnden Schichten in das Gefäss gegeben, darin erst trocken gemengt, dann, nach Eingiessen von 16 Pfund Wasser, abermals gemengt. Das angegebene Verhältniss der Materialien ist durch Versuche als dasjenige erkannt worden, bei welchem die Masse während der ganzen Dauer der Entwicklung des Ammoniakgases so flüssig bleibt, wie es zur vollständigen Zersetzung und Gasentwicklung nothwendig ist. In das Absorptionsgefäss kommen 42 Pfund Wasser.

Für den Grosshandel wird die Ammoniakflüssigkeit jetzt weit stärker dargestellt als früher, und zwar aus demselben triftigen Grunde, welcher Veranlassung ist, Essig und Spiritus jetzt möglichst stark in den Handel zu bringen, nämlich um Fracht zu ersparen. Am Orte der Verwendung, oder für den Kleinhandel, kann ja die concentrirte Flüssigkeit beliebig verdünnt werden. Es kommt jetzt Ammoniakflüssigkeit in den Handel, welche 20 Procent, ja an 30 Procent Ammoniak enthält (specifisches Gewicht resp. 0,925 und 0,900). Für technische Zwecke bereitet man die concentrirte Ammoniakflüssigkeit nicht mit destillirtem Wasser, aber mit einem möglichst reinen Wasser. Der billige Preis solcher Ammoniakflüssigkeit macht sie zu einem sehr geeigneten Materiale für die Darstellung des reinen Präparats in den Laboratorien. Der dazu erforderliche Apparat ist derselbe, welcher zur Darstellung des Präparats aus Salmiak dient. Die concentrirte käufliche Ammoniakflüssigkeit kommt in das Entwicklungsgefäss, die Waschflasche kann leer bleiben oder man giebt frisch ausgeglühte Holzkohle in kleinen Stücken in dieselbe, wenn der Geruch des käuflichen Präparats nicht völlig rein sein sollte. Man erwärmt anfangs nur sehr mässig, da die concentrirte Flüssigkeit bei wenig erhöhter Temperatur Gas entlässt (siedet); nach Erforderniss stei-

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. I, S. 186.

gert man dann die Temperatur. Gegen das Ende geht viel Wasserdampf mit dem Gase über; die Benutzung einer Liebig'schen Kühlröhre ist deshalb sehr zu empfehlen [1]).

Die Ammoniakflüssigkeit besitzt den stechenden Geruch des Gases und zwar für gleiche Temperatur begreiflich in um so höherem Grade, je reicher an Ammoniak sie ist. Curcumapapier wird davon braun gefärbt; an der Luft erhält das Papier die gelbe Farbe wieder, in Folge der Verdunstung des Ammoniaks. Geröthetes Lackmuspapier wird gebläut. Ihr Geschmack ist scharf alkalisch; nicht zu verdünnt zieht sie auf der Zunge und der Haut Blasen. Bis auf — 40° C. erkältet, krystallisirt sie in langen, seidenglänzenden Nadeln. Sie siedet bei um so niederer Temperatur, je concentrirter sie ist; der Siedepunkt steigt fortwährend, indem Ammoniakgas in grösserer Menge entweicht, als Wasserdampf, der Rückstand daher immer schwächer wird. Das specifische Gewicht ist, wie schon angegeben, um so geringer, je mehr Ammoniak sie enthält.

Die Ammoniakflüssigkeit darf nicht brenzlich riechen und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen (Rückstand kann von Uebergespritztem oder von der Anwendung nicht destillirten Wassers herrühren). Sie darf Kalkwasser nicht trüben (Kohlensäure) und nach entsprechender Verdünnung nicht durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammon getrübt werden (Kalk). Beim Uebersättigen mit Salpetersäure muss sie farblos bleiben (es kam vor einigen Jahren hier ein Präparat vor, das röthlich wurde, wahrscheinlich von einem Farbstoffe, der vorhandenem Anilin oder ähnlichen Basen seine Entstehung verdankt) [2]). Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure darf sie nicht durch Barytsalzlösung und Silbersalzlösung getrübt werden (Schwefelsäure, Chlor), von Schwefelwasserstoffwasser nicht dunkel gefärbt werden (Blei, von Röhren).

Bei der Ermittlung des specifischen Gewichts der Ammoniakflüssigkeit, um ein vorgeschriebenes specifisches Gewicht zu controliren oder den Gehalt zu ersehen, ist die Temperatur sehr zu berücksichtigen; 2 Grad mehr oder weniger ändern das specifische Gewicht um etwa 5 in der vierten Decimalstelle, entsprechend einem Plus oder Minus von $^1/_8$ Procent im Gehalte. Am genauesten wird der Gehalt durch Titriren mit einer Normalsäure erkannt, welche durch Lackmus schwach geröthet ist. Man färbt die mit Wasser verdünnte Ammoniakflüssigkeit durch Lackmus und lässt von der Normalsäure einfliessen, bis sich an der Einfallstelle der Tropfen nicht mehr Farbenveränderung zeigt. Jedes verbrauchte CC. der Normalsäure zeigt 0,017 Grm. Ammoniak an; die verbrauchten CC. der Säure, multiplicirt mit 0,017, ergeben also die Menge Ammoniak in Grammen in den angewandten Grammen Ammoniakflüssigkeit. Daraus wird der Procentgehalt berechnet. Da das Aequivalent des Ammoniaks sehr klein ist (17), so darf man von concentrirterer Ammoniakflüssigkeit nur einige Grammen zur Prüfung verwenden, wenn man nicht die Bürette mehrmals mit der Normalsäure füllen will. Man berücksichtige, dass bei der Anwendung von 1,7 Grm. der Flüssigkeit (= $^1/_{10}$ Aeq.

[1]) In meinem Laboratorium wird die Ammoniakflüssigkeit jetzt stets aus dem käuflichen unreinen aber concentrirten Präparate bereitet.

[2]) Das Präparat war wohl unmittelbar aus Gaswasser bereitet, eine Bereitungsweise, die für manche Verwendungen desselben statthaft ist (siehe Ammonium).

Ammoniak) jedes verbrauchte CC. der Normalsäure 1 Procent Ammoniak anzeigt. Das Abwägen einer bestimmten Menge der Ammoniakflüssigkeit, für die Prüfung, ist ganz unzulässig, weil die Wägung nicht ohne Verlust an Ammoniak bewerkstelligt werden kann; man tarire also ein leichtes Fläschchen mit Stöpsel, lasse ohngefähr einige Grammen der Ammoniakflüssigkeit einfliessen, bestimme das Gewicht, verdünne in dem Fläschchen, so weit es angeht, und giesse und spühle den Inhalt in das Glas, in welchem titrirt werden soll. Angenommen: Die in das Fläschchen gebrachte Ammoniakflüssigkeit habe 4,82 Gramm betragen, und es seien zum Titriren derselben 35,5 CC. Normal-Schwefelsäure erforderlich gewesen. 35,5 CC. Normalsäure zeigen 0,017 . 35,5 = 0,6035 Grm. Ammoniak an; die Ammoniakflüssigkeit enthält also 12,5 Procent Ammoniak (4,82 : 0,6035 = 100 : 12,5).

Auf welche Weise die Zusammensetzung des Ammoniaks zu ermitteln ist, wird sich aus dem Folgenden ergeben. Das Ammoniakgas zerfällt bei anhaltendem Hindurchgehen des elektrischen Funkens in ein Gemenge von Stickstoffgas und Wasserstoffgas, unter Verdoppelung seines Volumens (Seite 449). Es lässt sich nun leicht das Verhältniss finden, in welchem die beiden Gase in dem entstandenen Gemenge zu einander stehen. Bringt man z. B. zu 100 Vol. des Gemenges, nachdem etwa unzersetztes Ammoniak vorher entfernt ist, 50 Vol. Sauerstoffgas und lässt man den elektrischen Funken hindurchschlagen, so zeigt sich nach der Verpuffung das Volumen auf 37,5 Vol. reducirt. Es sind also 112,5 Vol. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas verschwunden, natürlich in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, das ist in dem Verhältnisse von 2 : 1, was für 112,5 Volumen 75 Vol. Wasserstoffgas und 37,5 Vol. Sauerstoffgas ausmacht $\left(\frac{112,5}{3} = 37,5\right)$. 100 Vol. des durch Zersetzung des Ammoniaks entstandenen Gemenges von Wasserstoffgas und Stickstoffgas enthalten also 75 Vol. Wasserstoffgas; 100 — 75 = 25 Vol. sind daher Stickstoffgas. Die Menge des letzteren Gases kann überdies direct gefunden werden, wenn man nach der Verpuffung das überschüssig zugesetzte Sauerstoffgas durch eine Phosphorkugel aus dem rückständigen Gase wegnimmt (Seite 347); es bleiben 25 Vol. Stickstoffgas zurück. Da nun 100 Vol. des Gemenges von Wasserstoffgas und Stickstoffgas aus 50 Vol. Ammoniakgas entstanden sind, so vereinigen sich 75 Vol. Wasserstoffgas und 25 Vol. Stickstoffgas zu 50 Vol. Ammoniakgas, so wird also 1 Vol. Ammoniakgas aus $1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Stickstoffgas gebildet. Es findet bei der Vereinigung eine Verdichtung von 2 Vol. auf 1 Vol. statt.

Das Gewicht von 1 Vol. Ammoniakgas, das specifische Gewicht des Gases, berechnet sich hieraus wie folgt:

$1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas . . .	0,1036
$^1/_2$ Vol. Stickstoffgas	0,4837
1 Vol. Ammoniakgas	0,5873.

Die Wägung des Ammoniakgases hat das specifische Gewicht 0,596 ergeben, was mit der Rechnung übereinstimmt, so weit es sich erwarten lässt.

Die einfachste Formel, welche sich für das Ammoniak aus dem Volumen-Verhältnisse seiner Bestandtheile ergiebt, ist: H_3N (Seite 321). Sie entspricht 17 Gewichtstheilen Ammoniak (3 + 14). Dass diese Formel das Aequivalent des Ammoniaks ausdrückt, ergiebt sich aus der Zusammensetzung des Salmiaks. Salmiak entsteht unmittelbar aus der Vereinigung von Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure (HCl, Salzsäure) und zwar aus der Vereinigung gleicher Volumina Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas. Er ist also eine Verbindung von Wasserstoff, Stickstoff und Chlor. Die Analyse des Salzes hat erwiesen, dass dasselbe 66,35 Procent Chlor enthält, es bleiben also für Wasserstoff und Stickstoff 33,65 Procent. Auf 1 Aeq. Chlor, auf 35,5 Gewichtstheile Chlor, kommen hiernach 18 Gewichtstheile Wasserstoff und Stickstoff. Diese Zahl ist die Summe von 4 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff (4 + 14). Von den 4 Aeq. Wasserstoff des Salzes stammt 1 Aeq. aus der Chlorwasserstoffsäure, es bleibt also für Ammoniak die Formel: H_3N, welche die Aequivalentformel ist, da man mit Gewissheit annehmen darf, dass der Salmiak aus 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Ammoniak entsteht.

Wenn O (8) = 1 Vol., wo dann H (1) = 2 Vol. und N (14) = 2 Vol., so entspricht die Aequivalentformel: H_3N der Volumenatomformel: $^vH_6{}^vN_2$ (H_3N), so wird das Aequivalent des Ammoniaks von 6 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas gebildet. Da, wie wir oben gesehen haben, bei der Vereinigung der beiden Gase zu Ammoniak eine Verdichtung in dem Verhältnisse von 2 : 1 stattfindet, so geben 6 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas, 4 Vol. Ammoniakgas, welche das Aequivalentvolumen bilden:

6 Vol. Wasserstoffgas . . .	0,4146
2 Vol. Stickstoffgas	1,9348
4 Vol. Ammoniakgas	2,3494.

Setzt man, wie das Aequivalent des Wasserstoffs, so auch das Gewicht von 1 Aeq.-Vol. Wasserstoffgas (2 Vol.) = 1, so wird das Gewicht von 4 Vol. Ammoniakgas: $\frac{2,3494}{0,0691 \,.\, 2} = 17$.

Wird Θ (16) = 1 Vol. genommen, wo dann H und N ebenfalls = 1 Vol., so ist die Formel: H_3N zugleich Volumenatom-Formel, so wird 1 Aequivalent oder Atom Ammoniak von 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas, unter Verdichtung auf 2 Vol. gebildet, so ist das Aequivalentvolumen oder Atomvolumen des Ammoniakgases 2.

3 Vol. Wasserstoffgas . . .	0,2073	oder 3
1 Vol. Stickstoffgas	0,9674	„ 14
2 Vol. Ammoniakgas	1,1747	oder 17.

(Vergleiche Seite 254.)

Der chemische Charakter des Ammoniaks; Ammonium-Theorie. — Wir haben gesehen, dass Ammoniakgas und Ammoniakflüssigkeit Curcumapapier bräunen und geröthetes Lackmuspapier bläuen; wir haben ferner, beim Titriren der Ammoniakflüssigkeit, gesehen, dass Ammoniak und Säuren sich gegenseitig neutralisiren. Danach hat das Ammoniak die Eigenschaften einer alkalischen Base, die Eigenschaften des Kalis oder

Natrons. In der That, giebt man zu der Lösung einer Säure Ammoniakflüssigkeit, oder leitet man Ammoniakgas durch dieselbe, bis die saure Reaction vernichtet ist, und dampft man die Lösung ein, so bleibt ein Salz zurück, eben so wie ein Salz erhalten wird, wenn man eine Säure mit Kalilauge oder Natronlauge neutralisirt und die Lösung verdampft. Die Fähigkeit des Ammoniaks, die Säuren zu neutralisiren und damit Salze zu bilden, war schon den älteren Chemikern bekannt, es wurde deshalb das Ammoniak schon früh den Basen zugezählt und wegen der Aehnlichkeit seiner Salze mit den Alkalisalzen, flüchtiges Alkali, oder flüchtiges Laugensalz genannt, und wie man von Aetzkali und Aetznatron redete, so redete man später von Aetzammoniak. Als es Davy im Jahre 1807 gelang, aus den feuerbeständigen Alkalien, Kali und Natron, mittelst einer äusserst kräftigen galvanischen Batterie Metalle abzuscheiden und er so zu der Ansicht kam, dass diese Alkalien Sauerstoffverbindungen der Metalle Kalium und Natrium seien, lag es sehr nahe, zu vermuthen, dass auch das Ammoniak nicht aus Stickstoff und Wasserstoff bestehe, wie es Berthollet gefunden hatte, sondern dass es ebenfalls eine Sauerstoffverbindung sei. Zur Gewissheit schien diese Vermuthung zu werden, als Seebeck und Berzelius und Pontin im Jahre 1808 aus den Ammoniaksalzen und der Ammoniakflüssigkeit, durch eine galvanische Batterie, bei welcher der negative Pol in Quecksilber tauchte, ein Amalgam [1]) erhielten. Man glaubte mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass das Ammoniak durch die galvanische Batterie, wie das Kali und Natron, in ein Metall, Ammonium, und in Sauerstoff zersetzt werde. Zwar fand Davy, dass das Ammonium-Amalgam beim Erhitzen nur Ammoniak und Wasserstoff ausgiebt, aber das Auftreten des Wasserstoffs wurde der Zersetzung des vorhandenen Wassers durch das Ammonium zugeschrieben, indem sich dies auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Ammoniak oxydire. Der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks wurde, wegen dessen Aehnlichkeit mit den Alkalien, von einigen Chemikern für so gewiss gehalten, dass sie, als erneute Analysen, namentlich von Gay-Lussac und Thénard, doch nur Wasserstoff und Stickstoff als Bestandtheile des Ammoniaks erkennen liessen, die Einfachheit des Stickstoffs in Zweifel zogen, den Stickstoff für die Sauerstoffverbindung eines unbekannten Elements, Nitricum, nahmen, während, im Gegensatz hierzu, Gay-Lussac und Thénard den Schluss zogen, die Metalle Kalium und Natrium beständen aus Wasserstoff und resp. Kali oder Natron, wie das Ammonium aus Wasserstoff und Ammoniak bestehe. Ampère erkannte im Jahre 1816 richtig, dass das Ammoniak nur beim Vorhandensein einer gewissen Menge Wasser den anderen Alkalien vergleichbar ist, und dadurch wurde man zu der Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze geführt, welche jetzt sehr allgemeine Geltung hat.

Wenn man Salpetersäure mit Kali neutralisirt und die Lösung verdampft, so resultirt salpetersaures Kali, dessen Zusammensetzung bekanntlich durch die Formel: KaO, NO_5 ausgedrückt wird. Neutralisirt man Salpetersäure mit Ammoniak, so resultirt ein dem Kalisalze gleichendes

[1]) Man nennt Legirungen die durch Zusammenschmelzen der starren Metalle entstehenden Metallgemische, Amalgame die aus Quecksilber und anderen Metallen bestehenden Metallgemisshe; man sagt z. B. eine Legirung von Gold und Silber, ein Amalgam von Gold und Quecksilber, oder ein Goldamalgam.

Salz, das salpetersaure Ammoniak. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht indess nicht der Formel: H_3N, NO_5, sondern der Formel: $H_3N, NO_5 + HO$, nach welcher in dem Salze, neben Ammoniak und Salpetersäure, 1 Aeq. Wasser enthalten ist. Dies Wasser ist aber nicht Krystallwasser, es kann auf keine Weise entfernt werden, ohne dass das Salz selbst auch Zersetzung erleidet, es gehört also wesentlich zu seiner Constitution. So ist es nun in allen Fällen; alle Salze, welche das Ammoniak mit Sauerstoffsäuren bildet, enthalten 1 Aeq. Wasser, das sich nicht ohne Zersetzung der Salze fortschaffen lässt. Mit wasserfreien Sauerstoffsäuren giebt wasserfreies Ammoniak keine den Alkalisalzen entsprechenden Salze, weil das zu deren Entstehung erforderliche Wasser fehlt. Ammoniak ist es also nicht, was in dem salpetersauren Ammoniak die Rolle spielt, welche in dem salpetersauren Kali das Kali spielt, sondern Ammoniak + Wasser ist es; KaO, NO_5 und $H_3N . HO, NO_5$. Man muss also sagen, das Ammoniak vermag nur in Begleitung von Wasser mit Sauerstoffsäuren Salze zu bilden, während die Sauerstoffbasen mit diesen Säuren ohne weiteres Salze bilden, man muss annehmen, die sogenannten Ammoniaksalze hätten eine ganz andere Constitution, als die Salze der basischen Oxyde.

Die Constitution der Salze, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, wird aber vollkommen in Einklang gebracht mit der Constitution der Alkalisalze der Sauerstoffsäuren, der Metalloxydsalze überhaupt, wenn man annimmt, dass in denselben der Wasserstoff des zu ihrer Existenz unerlässlichen 1 Aeq. Wassers, mit dem Ammoniak zu der Verbindung: H_4N, und diese Verbindung mit dem Sauerstoffe jenes Wassers zu einem Oxyde, also zu $(H_4N)O$ vereinigt sei. Die Formel für das salpetersaure Ammoniak: $H_3N . NO, NO_5$, wird dann zu der Formel: $(H_4N)O, NO_5$, welche sich von der Formel für das entsprechende Kalisalz: KaO, NO_5 nur dadurch unterscheidet, dass an der Stelle von Ka, die Verbindung: H_4N steht. Diese Verbindung, also eine Verbindung von 4 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff, spielt in den Ammoniaksalzen dieselbe Rolle, welche in den Kaliumsalzen das Metall Kalium und in anderen Metallsalzen das betreffende Metall spielt. Die Constitution der Ammoniaksalze ist der Constitution der Metallsalze vollkommen gleich, beide enthalten Sauerstoffbasen, die letzteren Metalloxyde, die ersteren das Oxyd: $(H_4N)O$.

Wie in der Einleitung (Seite 17) gesagt ist, nennt man Verbindungen, welche die Rolle von Elementen spielen können, also Verbindungen, welche Elemente vertreten können, zusammengesetzte Radicale und giebt man denselben besondere Namen und besondere Zeichen, den Namen und Zeichen der Elemente entsprechend (S. 62). Die Verbindung: H_4N ist also ein zusammengesetztes Radical; es hat den Namen Ammonium erhalten, der an die chemische Aehnlichkeit mit Kalium und Natrium erinnern soll, und man bezeichnet es mit Am. Sein Oxyd, das Ammoniumoxyd: AmO, entspricht dem Kaliumoxyd: KaO, dem Kali. Setzt man in der Formel für das salpetersaure Ammoniak: $(H_4N)O, NO_5$, das Zeichen Am für H_4N, schreibt man die Formel AmO, NO_5, so wird die Aehnlichkeit der Constitution des Salzes mit der des salpetersauren Kalis augenfällig.

Bei dieser Ansicht von der Constitution der Salze, welche das Ammoniak mit Sauerstoffsäuren bildet, können diese Salze begreiflich nicht

den Namen Ammoniaksalze behalten, da sie kein Ammoniak, sondern Ammoniumoxyd als Base enthalten; man muss sie Ammoniumoxydsalze nennen. Wie man nun für die Namen Kaliumoxyd, Natriumoxyd, Lithiumoxyd u. s. w., die kürzeren Namen Kali, Natron, Lithion u. s. w. gebraucht, so gebraucht man auch wohl für den Namen Ammoniumoxyd den kürzeren Namen Ammon (von Fresenius vorgeschlagen); die Ammoniumoxydsalze sind dann Ammonsalze, das salpetersaure Ammoniumoxyd ist salpetersaures Ammon.

Das Ammoniak ist also an und für sich keine Base, es bildet deshalb, wie oben gesagt, mit wasserfreien Sauerstoffsäuren keine Salze; trifft es mit Säurehydraten oder wasserhaltigen Säuren zusammen, so resultiren Ammoniumoxydsalze, Ammonsalze, indem aus Ammoniak und Wasser Ammoniumoxyd entsteht (H_3N und HO geben: $(H_4N)O$), mit welchem sich die Säure vereinigt. Man kann sagen, dass die Neigung der Säure, sich mit einer Base zu verbinden, also das prädisponirende Vereinigungsstreben, die Veranlassung sei zur Entstehung einer Base aus dem indifferenten Ammoniak.

Wie die Salze, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, ihrer Constitution nach ganz analog werden den Metallsalzen, wenn man, wie eben erläutert, in denselben das zusammengesetzte Radical Ammonium annimmt, so werden auch die Salze, welche aus Ammoniak und den Wasserstoffsäuren entstehen, ganz analog den Haloidsalzen der Metalle, wenn man in ihnen das Radical Ammonium annimmt.

Wird Chlorwasserstoffsäure: HCl (Salzsäure) mit Kali neutralisirt und die Lösung verdampft, so resultirt Chlorkalium: $KaCl$, ein Haloidsalz. Es findet Wechselzersetzung der Säure und Base statt, das Chlor der Chlorwasserstoffsäure tritt an das Kalium des Kalis, bildet damit Chlorkalium, der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff der Base vereinigen sich zu Wasser (HCl und KaO geben: $KaCl$ und HO). Auf gleiche Weise zersetzen sich alle Wasserstoffsäuren und Sauerstoffbasen gegenseitig (S. 22). Neutralisirt man Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak und verdampft man die Lösung, so resultirt ein dem Chlorkalium ähnliches Salz, der Salmiak. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel: H_3N, HCl, nach welcher es eine Verbindung von Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure, also chlorwasserstoffsaures Ammoniak ist; die Constitution des Salzes ist ganz verschieden von der des Chlorkaliums: $KaCl$. Nimmt man an, dass beim Zusammentreffen von Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak der Wasserstoff der Säure an das Ammoniak übergeht und damit Ammonium bildet, welches sich dann mit dem Chlor der Säure vereinigt, so ist der Salmiak Chlorammonium: $(H_4N)Cl$ oder $AmCl$, also ein Haloidsalz, wie Chlorkalium: $KaCl$. Man sieht, dass zur Bildung von Chlorammonium kein Wasser erfordert wird; in der That können wasserfreie Chlorwasserstoffsäure und wasserfreies Ammoniak unmittelbar zu dem Salze sich vereinigen (HCl und H_3N geben: $(H_4N)Cl$).

Schwefelwasserstoff: HS und Metalloxyde zersetzen sich wechselseitig zu Schwefelmetallen und Wasser; Schwefelwasserstoff und Kali geben z. B. Schwefelkalium und Wasser (HS und KaO geben: KaS und HO). Schwefelwasserstoff und Ammoniak geben: Schwefelammonium (HS und H_3N geben: $(H_4N)S$), verhalten sich also gegen einander wie Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak.

Das Ammonium, die Verbindung: H_4N, ist ein höchst ausgezeichnetes Beispiel eines zusammengesetzten Radicals. Sein chemischer Charakter ist der eines Metalls; es kann in jeder Verbindung eines Metalls die Stelle des Metalls einnehmen. Am engsten schliesst es sich an das Kalium an, indem seine Verbindungen mit den entsprechenden Kaliumverbindungen dieselbe Krystallgestalt besitzen, damit isomorph sind. Die Gruppe: H_4N tritt an die Stelle von Ka, ohne dass Veränderung der Krystallform stattfindet. Giebt man z. B. zu einer Lösung von Chlorkalium eine Lösung von Platinchlorid ($PtCl_2$), so scheidet sich ein gelber, körniger Niederschlag aus, der, wie das Mikroskop zeigt, aus kleinen glänzenden Octaëdern besteht, und der nach der Formel: $KaCl, PtCl_2$ zusammengesetzt ist. Er wird Kalium-Platinchlorid genannt. Ein ganz ähnlicher Niederschlag wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Chlorammonium (Salmiak) eine Lösung von Platinchlorid giebt; seine Formel ist: $(H_4N)Cl, PtCl_2$, er heisst Ammonium-Platinchlorid, enthält die Atomgruppe: H_4N an der Stelle, wo sich im Kalium-Platinchlorid Ka befindet. Beim Glühen des Kalium-Platinchlorids entlässt das Platinchlorid sein Chlor, es bleibt ein Gemenge von metallischem Platin und Chlorkalium zurück, aus welchem man letzteres durch Wasser ausziehen kann. Beim Erhitzen von Ammonium-Platinchlorid entlässt das Platinchlorid ebenfalls das Chlor, zugleich aber verdampft auch Chlorammonium, weil es flüchtig ist, es bleibt nur metallisches Platin zurück, und zwar, beiläufig, als graue, schwammige Masse, als sogenannter Platinschwamm. Hierdurch unterscheiden sich beide Platinsalze von einander.

Das Ammonium hat nicht isolirt werden können; bei dem Versuche, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden, zerfällt es in Ammoniak und Wasserstoff ($H_4N = H_3N$ und H). Lässt man z. B. auf Chlorammonium: $(H_4N)Cl$ das Metall Natrium einwirken, so entzieht dies dem Ammonium allerdings das Chlor, es entsteht Chlornatrium: NaCl, aber das freigewordene Ammonium zerfällt sogleich in angegebener Weise. Ist aber neben dem Natrium Quecksilber vorhanden, so nimmt dies das Ammonium auf, es bildet sich ein Amalgam, das Ammonium-Amalgam, welches schon oben (Seite 465) erwähnt ist und bei dem Ammonium näher besprochen werden wird. An dem Ammonium-Amalgame giebt sich die metallische Natur des Ammoniums recht deutlich zu erkennen, es gleicht völlig den Amalgamen.

Eben so wenig ist es gelungen, das Ammoniumoxyd aus seinen Salzen unzersetzt abzuscheiden. Lässt man auf ein Ammoniumoxydsalz, z. B. auf das Salpetersäure-Salz oder Schwefelsäure-Salz, eine starke Base, wie Natron oder Kali einwirken, so deplacirt diese allerdings das Ammoniumoxyd, aber dies zerfällt sofort in Ammoniak und Wasser; z. B. $(H_4N)O, NO_5$ und CaO geben: CaO, NO_5 und H_3N und HO. Auch die Haloidsalze des Ammoniums, z. B. das Chlorammonium, geben mit starken Basen Ammoniak und Wasser. Indem sich nämlich das Halogen mit dem Metalle der Base verbindet, tritt der Sauerstoff der Base an das Ammonium und bildet damit Ammoniumoxyd, das aber sogleich in Ammoniak und Wasser zerfällt; z. B. $(H_4N)Cl$ und CaO geben: CaCl und H_3N und HO.

Die Ammoniakflüssigkeit, die Lösung des Ammoniaks in Wasser verhält sich unmittelbar wie eine Lösung von Ammoniumoxyd, weil sich in ihr neben Ammoniak Wasser findet, weil also unter den geeigneten Umständen, beim Zusammentreffen mit Sauerstoffsäuren, sogleich Ammonium-

oxyd aus dem Ammoniak entstehen kann. Nach Berzelius' Vorgange betrachten auch wirklich viele Chemiker die Ammoniakflüssigkeit als eine Lösung von Ammoniumoxydhydrat, entsprechend der Natronlauge oder Kalilauge, den Lösungen von Natronhydrat und Kalihydrat. Es wird dann also angenommen, dass das Ammoniakgas schon beim Zusammentreffen mit Wasser Ammoniumoxyd bilde, was sich dann mit Wasser zu dem Hydrate: Am O, HO, vereinige (H_3N und $2\,HO = (H_4N)\,O, HO$). Feuchtes Ammoniakgas wäre dann gasförmiges Ammoniumoxydhydrat und beim Trocknen des Gases durch Kalihydrat oder Kalk fände eine Zersetzung in Ammoniak und Wasser statt. Es ist deshalb wohl gerathener, in der Ammoniakflüssigkeit das Ammoniumoxyd dissociirt in Ammoniak und Wasser anzunehmen. Möglich, dass die bei sehr niederer Temperatur in derselben entstehenden Krystalle (Seite 462) Ammoniumoxydhydrat sind. Für die Praxis ist es allerdings sehr bequem, die Ammoniakflüssigkeit für eine Lösung von Ammoniumoxydhydrat gelten zu lassen, da sie in der That wie eine solche Lösung wirkt. Die chemischen Processe, an denen sie Theil nimmt, lassen dann im Allgemeinen eine sehr einfache Erklärung zu. Kaliumoxydhydrat und Salpetersäure geben salpetersaures Kaliumoxyd und Wasser (KaO, HO und $HO, NO_5 = KaO, NO_5$ und $2\,HO$); Ammoniumoxydhydrat und Salpetersäure geben salpetersaures Ammoniumoxyd und Wasser (AmO, HO und $HO, NO_5 = AmO, NO_5$ und $2\,HO$). Kaliumoxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure geben Chlorkalium und Wasser (KaO, HO und $HCl = KaCl$ und $2\,HO$); Ammoniumoxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure geben Chlorammonium und Wasser (AmO, HO und $HCl = AmCl$ und $2\,HO$).

Darauf, dass die Ammoniakflüssigkeit sich wie die Lösung einer alkalischen Base verhält, gründet sich vorzüglich die ausgedehnte Anwendung, welche sie in den Laboratorien erleidet. Sie gehört zu den am meisten gebrauchten chemischen Agentien. Man benutzt sie zum Neutralisiren von Säuren, zum Ausfällen von anderen Basen, weil sie billiger ist, als eine chemisch gleichwerthige Natronlauge — eine 17procentige Ammoniakflüssigkeit hat gleichen chemischen Werth wie eine 31procentige Natronlauge — ferner, weil sie eine sehr reine Lösung einer alkalischen Base repräsentirt, auch weil ein Ueberschuss leicht durch Abdunsten zu entfernen ist und weil alle Salze, welche aus ihr entstehen, alle Ammoniumsalze, durch Glühen verflüchtigt und zersetzt werden, also beseitigt werden können. Wegen der Flüchtigkeit ist sie auch das geeignetste Mittel, um Flecken zu vertilgen, welche durch Säuren auf Zeugen entstanden eind, sobald die Flecken nur auf einer Umänderung der Farbe, nicht auf einer Zerstörung derselben, wie durch Salpetersäure, beruhen. Schwarze Seide erhält durch saure Flüssigkeiten rothe Flecken, diese verschwinden beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit; das Uebermaass dunstet ab. Auch Stockflecken auf schwarzseidenen Stoffen werden durch Ammoniakflüssigkeit beseitigt. Der fettige Schmutz der Kragen der Röcke ist mit Leichtigkeit durch mässig starke Ammoniakflüssigkeit fortzuschaffen. Ausser wegen der basischen Eigenschaften wird sie auch vielfach für andere Zwecke, zur Erzeugung von Farben, in der Färbekunst und zur Darstellung vieler Präparate verwandt. Eine interessante neuere Verwendung der Ammoniakflüssigkeit ist die Verwendung im Eis-Apparate von Carré. Ein starkes eisernes cylindrisches Gefäss, worin sich höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit

befindet, steht durch ein eisernes Gasleitungsrohr mit einem anderen eisernen Gefässe in Verbindung, das die Gestalt eines unten geschlossenen, doppelwandigen hohlen Cylinders hat. Wird aus der Ammoniakflüssigkeit des ersten Gefässes, des Generators, durch gelindes Erhitzen Ammoniakgas ausgetrieben, so verdichtet sich dies in dem zweiten Gefässe, dem Condensator. Hört man mit dem Erhitzen auf und kühlt man nun vielmehr den Generator durch Einstellen in kaltes Wasser ab, so verdampft das verflüssigte Ammoniak aus dem Condensator und wird von dem Wasser im Generator wieder aufgenommen. Das Verdampfen des Ammoniaks hat so bedeutende Erniedrigung der Temperatur des Condensators zur Folge, dass Wasser, welches man in dessen Höhlung, in einem dünnen, gut anschliessenden Blechcylinder, gebracht hat, zum Gefrieren kommt. Nach Beendigung des Processes befindet sich der Apparat in dem ursprünglichen Zustande; der Process kann beliebig oft wiederholt werden.

Vorkommen von Ammoniak und Ammonium-Verbindungen und Entstehung derselben. — Weil sich die Ammonium-Verbindungen ganz entschieden den Verbindungen der Alkalimetalle anschliessen, so werden Ammonium und seine Verbindungen bei den Alkalimetallen abgehandelt. Da es aber nicht möglich ist, die Betrachtungen über die Entstehung des Ammoniaks von den Betrachtungen über die Entstehung der Ammonium-Verbindungen zu trennen, so muss in dem Folgenden, wo von den Bildungsweisen des Ammoniaks die Rede sein soll, auch auf die Ammonium-Verbindungen Rücksicht genommen werden. Sehr gewöhnlich sagt man, es werde Ammoniak gebildet, oder es sei Ammoniak vorhanden, wenn doch, im Falle man der Ammonium-Theorie huldigt, gesagt werden müsste, es wird eine Ammonium-Verbindung gebildet, oder, es ist eine Ammonium-Verbindung vorhanden. Dass man die Ammonium-Verbindungen auch als Ammoniak-Verbindungen ansehen kann, soll diese Ausdrucksweise entschuldigen (Seite 357). Geuther [1]) z. B. stellt das Ammoniak als Wasserstoffbase den Sauerstoffbasen so gegenüber, wie man die Wasserstoffsäuren den Sauerstoffsäuren gegenüber stellt.

Ammoniak kann im freien Zustande in der Natur nicht dauernd vorkommen, weil die Gasform, indem sie die rasche Verbreitung vermittelt, das Eintreten in Verbindungen in hohem Grade fördert. Welche Ammonium-Verbindungen in der Natur angetroffen werden und wo, will ich erst unten besprechen, da es zweckmässiger ist, zuvor die Quellen des Ammoniaks und der Ammonium-Verbindungen anzugeben. Wenige Verbindungen entstehen auf so manchfach verschiedene Weise wie Ammoniak und Ammoniumsalze, aber nur die bemerkenswerthesten Entstehungsweisen können hier betrachtet werden.

Mengt man Wasserstoffgas und Stickstoffgas in dem Verhältnisse, in welchem sie im Ammoniak enthalten sind, so erfolgt keine Vereinigung, weder durch Druck noch durch Vermittlung von Platinschwamm, auch begreiflich nicht durch hohe Temperatur und den elektrischen Funken, da diese zersetzend auf Ammoniakgas einwirken (Seite 449). Giebt man aber dem Gemenge noch Wasserstoffgas und zugleich Sauerstoff hinzu, z. B. Knallgas, so entstehen beim Verbrennen und Verpuffen kleine Mengen von

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 157.

salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon. Dieselben Salze treten daher auch auf, natürlich in Spuren, wenn Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft verbrennt, und nach Schönbein ist überhaupt jede Verbrennung, ja jede Oxydation, von der Bildung kleiner Mengen von salpetrigsaurem Ammon begleitet. Liefert der brennende Körper nicht den Stickstoff, so muss man annehmen, dass das Salz aus Wasser und dem Stickstoff der Luft gebildet werde (Seite 372). Im Einklange mit dieser Annahme steht die Beobachtung Schönbein's, dass das Verdampfen des Wassers eine Quelle von salpetrigsaurem Ammon ist (Seite 375).

Dass Wasserstoff, wenn er aus einer Verbindung tritt, *in statu nascendi*, sich mit dem Stickstoffe der Luft zu Ammoniak vereinige, ist vielfach behauptet, aber auch mehrfach bestritten worden. So soll nach Einigen bei Oxydationen, welche die Folge gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser sind, z. B. beim Rosten von Eisenfeilspähnen in feuchter Luft, Ammoniak gebildet werden, aber Will [1]) bestreitet dies. Ist es gegründet, dass, nach Schönbein, bei jeder Oxydation salpetrigsaures Ammon entstehe, so muss dies Salz auch in diesem Falle entstehen. Eben so wird sehr allgemein gesagt, dass die Bildung von Ammoniak stattfinde, wenn stickstofffreie organische Körper, z. B. Zucker und Stärkemehl, ja selbst Metalle, wie Zinn, Blei, Eisen, bei Luftzutritt mit Alkalihydraten geglüht werden. Der Wasserstoff des Hydratwassers, welcher, in Folge der Oxydation der genannten Körper durch den Sauerstoff dieses Wassers, frei wird, soll sich mit dem Stickstoff der Luft verbinden. Auch hiergegen ist Will (a. a. O.) aufgetreten; nach ihm kommt niemals Ammoniak in den erwähnten Fällen zum Vorschein, wenn nicht die Materialien zuvor Ammoniak absorbirt haben und wenn dieselben frei sind von Stickstoffverbindungen:

Der Stickstoff *in statu nascendi*, also wenn er aus einer Verbindung frei wird, vermag sicher mit freiem Wasserstoff Ammoniak zu bilden. Leitet man ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Wasserstoffgas durch eine schwach glühende Röhre, welche poröse Körper enthält, z. B. Bimsstein, so entstehen Wasser und Ammoniak. Der Sauerstoff des Stickstoffoxyds oxydirt also einen Theil Wasserstoff zu Wasser, und der freiwerdende Stickstoff verbindet sich theilweis mit einem anderen Theile Wasserstoff zu Ammoniak. Erheblich kann die Menge des hier entstehenden Ammoniaks nicht sein, da Ammoniak durch Glühhitze zersetzt wird; nur der Umstand, dass es von dem Wasserdampfe und dem Stickstoffgase rasch weggeführt, der Einwirkung der Hitze entzogen wird, macht sein Auftreten möglich. Nimmt man, anstatt des Bimssteins, Eisenoxyd, so erfolgt die Bildung von Ammoniak in höherem Grade, wahrscheinlich aber dann in Folge abwechselnder Reductionen und Oxydationen, also unter Verhältnissen, wo beide Elemente des Ammoniaks *in statu nascendi* sich befinden (Reiset). Am kräftigsten wirkt Platinschwamm. Lässt man Stickstoffoxydgas, auch Stickstoffoxydulgas, Untersalpetersäuredampf oder Salpetersäuredampf, also irgend eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, gemengt mit einem Ueberschusse von Wasserstoffgas, durch eine Röhre gehen, worin sich Platinschwamm befindet, so findet reichliche Bildung von Ammoniak statt. Bisweilen tritt die Wirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 95.

es erhitzt sich dabei das Platin bis zum Glühen. Anstatt des Wasserstoffgases können auch schweres Kohlenwasserstoffgas oder Alkoholdampf genommen werden (Kuhlmann).

Wenn Wasserstoff und Stickstoff, beide, aus Verbindungen treten, *in statu nascendi* zusammentreffen, so vereinigen sie sich wohl immer zu Ammoniak, das dann eine Ammonium-Verbindung bildet, wenn Gelegenheit dazu da ist, wenn z. B. eine Säure vorhanden ist. Stickstoffkiesel, Stickstoffbor und manche Stickstoffmetalle, wie Stickstoffmagnesium, mit Wasser susammengebracht, geben Kieselsäure, Borsäure, Metalloxyde und Ammoniak; der Sauerstoff des Wassers oxydirt den Kiesel, das Bor, die Metalle, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak; es findet also Wechselzersetzung statt.

Erfolgen Oxydationen durch den Sauerstoff des Wassers, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, so desoxydirt der Wasserstoff *in statu nascendi* die letzteren und deren Stickstoff giebt mit einem Theile Wasserstoff Ammoniak. Man kann auch sagen, dass die Oxydation durch den Sauerstoff des Wassers und den Sauerstoff der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs erfolge und der Wasserstoff jener mit dem Stickstoff dieser sich vereinige. Feuchtes Stickstoffoxydgas, also Stickstoffoxydgas und Wasserdampf, über glühende Eisenfeilspähne geleitet, geben Ammoniak. Bei der Einwirkung von Metallen, wie Eisen, Zink, auch Zinn, auf verdünnte Salpetersäure entsteht nicht selten salpetersaures Ammon. Zink wird bekanntlich von verdünnter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd gelöst, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Giebt man bei dem Processe tropfenweise Salpetersäure zu, so vermindert sich die Gasentwicklung und sie kann endlich ganz aufhören. Das Zink löst sich demohngeachtet fortwährend, der Wasserstoff bildet nur mit dem Stickstoff der Salpetersäure Ammoniak, es entsteht schwefelsaures Ammon (Kuhlmann[1]). Auf diese Weise ist es möglich, Salpetersäure in Ammoniak umzuwandeln, und es beruht darauf ein Verfahren, die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen (Seite 418). Ein Gemenge von Kalihydrat, Salpeter und Zink, oder Eisen, entwickelt beim Glühen reichlich Ammoniak. Salpetersäure, Untersalpetersäure, Stickstoffoxydgas liefern mit Schwefelwasserstoff und Wasser Ammoniak. Ganz allgemein: wie aus Ammoniak durch Einwirkung von oxydirenden Körpern Salpetersäure entsteht, so entsteht aus Salpetersäure durch Einwirkung desoxydirender Körper Ammoniak.

Der Stickstoff aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen wird bei der Fäulniss und Verwesung derselben in der Form von Ammoniak ausgeschieden, das mit der gleichzeitig entstehenden Kohlensäure kohlensaures Ammon giebt. In Ställen und in der Nähe von Düngerhaufen kann man dies Ammoniak oder kohlensaure Ammon durch den Geruch wahrnehmen. Der Harn enthält Harnstoff, beim Stehen in der Sommerwärme findet man schon nach einigen Stunden den Harnstoff zersetzt, kohlensaures Ammon an seiner Stelle. Auch bei dem Verbrennen der stickstoffhaltigen organischen Körper tritt der Stickstoff sicher grösstentheils als Ammoniak aus.

Die trockne Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper ist eine reichliche Quelle von Ammonium-Verbindungen. Knochen, Horn, trocknes

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 233.

Blut u. s. w. geben bei der trocknen Destillation eine wässrige Flüssigkeit, in welcher sich bedeutende Mengen von Ammonium-Verbindungen, namentlich kohlensaures Ammon, befinden. Auch die Steinkohlen, weil sie etwas Stickstoff enthalten, liefern eine ammoniakalische Flüssigkeit. Da bekanntlich die trockne Destillation der Steinkohlen in den Gasanstalten, behufs der Gewinnung von Leuchtgas, in dem grossartigsten Maasstabe ausgeführt wird, so ist jetzt das Gaswasser die Hauptquelle des Ammoniaks und der Ammonium-Verbindungen (siehe bei Ammonium: Chlorammonium).

Der Stickstoff der stickstoffhaltigen Körper, mit Ausnahme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, tritt als Ammoniak, also in Verbindung mit Wasserstoff aus, wenn man dieselben mit Alkalihydraten glüht. Hierauf beruht die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen organischen Substanzen; man bestimmt die Menge des Ammoniaks. An diese Bildungsweise des Ammoniaks schliesst sich das Auftreten von Ammoniak bei der Einwirkung von Wasserdampf auf manche Cyanmetalle, z. B. auf Cyankalium, Cyanbarium u. s. w. Erhitzt man z. B. Cyanbarium auf 300° C. in Wasserdampf, so entstehen kohlensaurer Baryt und Ammoniak. Auch Lösungen der alkalischen Basen veranlassen häufig die Bildung von Ammoniak, wenn man stickstoffhaltige Körper, z. B. die sogenannten Amide, damit erhitzt. In den Rübenzuckerfabriken ist die Ammoniakbildung bei der Einwirkung des Kalks auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Rübensaftes in auffallendem Grade wahrzunehmen.

Das prädisponirende Vereinigungsstreben der Säuren giebt oft Veranlassung, dass bei der Einwirkung von wasserhaltigen Säuren auf Stickstoffverbindungen Ammoniumsalze entstehen. Cyanwasserstoffsäure mit Salzsäure behandelt liefert Chlorammonium und Ameisensäure; Cyansäure, aus ihren Salzen durch eine Säure abgeschieden, zersetzt sich mit Wasser zu Kohlensäure und Ammoniak, welches mit der Säure ein Salz bildet; Harnstoff giebt mit Schwefelsäure schwefelsaures Ammon und Kohlensäure.

Sehen wir nun zu, welche Ammonium-Verbindungen in der Natur angetroffen werden und wo. Die atmosphärische Luft enthält geringe, aber für den Haushalt der Natur höchst wesentliche Mengen von kohlensaurem, salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon (Seite 321 und 357). Wenn man berücksichtigt, dass der Stickstoff der organischen Stoffe, der Pflanzen und Thiere, bei der Verwesung und bei dem Verbrennen als kohlensaures und salpetrigsaures Ammon in die Luft gelangt und dass bei jeder Oxydation, ja bei dem Verdunsten von Wasser salpetrigsaures Ammon entsteht, welches sich durch Oxydation in salpetersaures Ammon verwandelt, so kann der Gehalt der Luft an diesen Verbindungen nicht auffallen. — Nehmen nun aber die Pflanzen den Stickstoff zur Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile aus den Ammonium-Verbindungen der Luft, gleichgültig, ob direct oder nach der Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure, so muss die Atmosphäre, zur Zeit, wo noch keine Vegetation auf der Erde vorhanden war, weit reicher an Ammonium-Verbindungen gewesen sein, als jetzt, nämlich reicher um den ganzen Betrag des Stickstoffgehalts aller Pflanzen, Thiere und Menschen. Sind diese Ammonium-Verbindungen, welche die Vegetation ermöglichten, von den Oxydationsprocessen abzuleiten, die bei der Entstehung der Erdrinde statthatten, und von Verdunstung des Wassers? oder lieferten Stickstoffverbindungen, Stick-

stoffmetalle, Stickstoffkiesel, welche entstanden und durch Wasser zersetzt wurden, das Ammoniak für dieselben? (Deville und Wöhler [1]).

Da jeder Regen der Erdoberfläche Ammoniumsalze aus der Luft zuführt, da die Ammoniumsalze, welche beim Verwesen organischer Stoffe entstehen, theilweis von der lockeren porösen Erdschicht und von dem Humus zurückgehalten werden, so trifft man sie häufig im Boden an. Dass sie sich nicht ansammeln, ist darin begründet, dass kohlensaures Ammon schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, oder Ammoniak entlässt, dass sich salpetrigsaures und salpetersaures Ammon mit den im Boden befindlichen kohlensauren alkalischen Basen umsetzt (S. 372), dass kohlensaures Ammon ein Material ist für die Bildung von Salpetersäure (Seite 374), dass die Ammoniumsalze von der Vegetation in Anspruch genommen, von den Pflanzen verbraucht werden, und dass sie von dem atmosphärischen Wasser dem Boden entzogen, aufgelöst werden. Mit aus letzterem Grunde enthalten Brunnenwasser, Flusswasser, Meerwasser u. s. w. geringere oder grössere Spuren von Ammoniumsalzen. In den älteren Formationen der Erde finden sich Ammonium-Verbindungen nicht, da keine dieser Verbindungen eine hohe Temperatur erträgt, ohne zersetzt oder verflüchtigt zu werden. Manche Mineralien und Gesteine, namentlich poröse, enthalten Ammoniak, das sie aus der Luft absorbirt haben. In Eisenoxyden, im Thon, werden gewöhnlich Spuren von Ammoniak angetroffen. Wo glühende Massen, z. B. Laven, organische Stoffe zerstört haben, können die Ammonium-Verbindungen, welche dabei entstanden, Veranlassung gegeben haben zur Bildung von Salmiak, der sich dann an kälteren Stellen als Sublimat findet. Bei der Entstehung von Braunkohlen können die Umstände der Art gewesen sein, dass schwefelsaures Ammon sich bildete.

Da uns die Natur keine Ammonium-Verbindung in einer Weise bietet, dass wir sie zur Gewinnung von Ammoniak und Ammoniumsalzen zu benutzen vermöchten, so sind wir in Bezug auf die Bereitung dieser ganz auf den Weg der künstlichen Darstellung angewiesen. Welche von den oben aufgeführten Entstehungsweisen des Ammoniums, oder der Ammonium-Verbindungen, die Quelle der Ammoniumsalze des Handels ist, wurde schon oben angedeutet; es ist die trockne Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, namentlich der Steinkohlen.

Zur Erkennung des Ammoniaks und Ammoniums. — Das Vorhandensein von Ammoniak und Ammonium-Verbindungen nachzuweisen hat im Allgemeinen keine Schwierigkeit. Das Ammoniak hat einen so charakteristischen Geruch, dass es sich überall, wo es nicht in zu kleiner Menge vorkommt, durch den Geruch zu erkennen giebt. Da alle Ammoniumsalze, wenn man eine starke Base, wie Natron oder Kalk, auf dieselben wirken lässt, Ammoniak ausgeben, so ist der Geruch des Ammoniaks auch das Mittel, das Vorhandensein von Ammoniumsalzen nachzuweisen. Man rührt die zu prüfende Substanz in einem Probirgläschen mit etwas Natronlauge an, oder, wenn eine Lösung vorliegt, fügt der Lösung in dem Glase Natronlauge hinzu, natürlich bis zur alkalischen Reaction, im Fall sie sauer. Sollte die Menge des auftretenden Ammoniaks so gering sein, dass das Geruchsorgan nicht bestimmt zu entscheiden wagte, so bilden sich

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 250.

doch weisse Nebel von Salmiak, wenn man über die Flüssigkeit in dem Glase einen Glasstab hält, dessen Ende in nicht rauchende Salzsäure getaucht wurde, und es bläut sich schwach geröthetes Lackmuspapier, das man einige Zeit in der Luft über der Flüssigkeit lässt, wobei man, begreiflich, das Glas mit einer Glasplatte bedeckt. Sehr verdünnte Lösungen werden, vor dem Versuche, durch Eindampfen concentrirt, unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wenn sie nicht sauer sind. Bei dem Verdampfen müssen ammoniakalische Ausdünstungen von der Umgebung, z. B. Cigarrenrauch, auf das Sorgfältigste abgehalten werden. Ob nicht die von Schönbein beobachtete Entstehung von salpetrigsaurem Ammon beim Verdampfen, das Resultat unsicher macht, lasse ich dahin gestellt.

Wenn man Flüssigkeiten, worin sehr geringe Mengen von Ammoniumsalzen sich befinden, unter Zusatz von etwas Kalk der Destillation unterwirft, so erhält man das Ammoniak in dem zuerst übergehenden Destillate. Die Destillation wird aus einem Kolben, unter Anwendung eines Kühlapparats mit gläsernem Kühlrohre ausgeführt und man spühlt die kleine Vorlage mit Wasser aus, dem einige Tropfen verdünnter Säure zugesetzt sind, um das Ammoniak zu binden. Das Destillat wird dann, wie angegeben, geprüft. Bei diesem Verfahren, sehr kleine Mengen von Ammoniumsalzen nachweisbar zu machen, muss man die Ueberzeugung haben, dass in den mit Kalk zu destillirenden Flüssigkeiten nicht Substanzen vorhanden sind, aus denen durch Einwirkung des Kalks Ammoniak entstehen kann.

Ein sehr empfindliches Erkennungsmittel des Ammoniaks und der Ammoniumsalze verdanken wir Nessler. Um Nessler's Reagens zu bereiten, giebt man zu einer Lösung von 2 Grm. Jodkalium in 5 CC. Wasser so lange Quecksilberjodid, bis bei gelindem Erwärmen ein Theil desselben ungelöst bleibt, verdünnt, nach dem Erkalten mit 20 CC. Wasser, lässt einige Zeit stehen und vermischt 20 CC. der filtrirten Lösung mit 30 CC. concentrirter Kalilauge. Wird dieser Flüssigkeit eine Lösung von Ammoniak oder Ammoniumsalz zugefügt, so entsteht ein röthlich brauner Niederschlag, bei sehr geringen Mengen eine gelbe Färbung. Erwärmen begünstigt das Eintreten der Reaction; durch Sulfurete und Cyanide der Alkalimetalle wird sie gehindert.

Von der quantitativen Bestimmung des Ammoniums wird bei Ammonium ausführlich die Rede sein, vorläufig mag das Folgende darüber gesagt werden. In wässriger Lösung vorhandenes Ammoniak lässt sich durch Titriren genau quantitativ bestimmen, wie oben (S. 462) bei Ammoniakflüssigkeit besprochen. Da man nun aus jeder Ammonium-Verbindung, durch Erhitzen derselben mit Natronhydrat oder Kalkhydrat und Einleiten des entweichenden Ammoniakgases in Wasser, eine solche Lösung darstellen kann, so ist der Weg auch brauchbar zur quantitativen Bestimmung des Ammoniums in seinen Verbindungen. Um Verlust an Ammoniak zu vermeiden, fängt man das Ammoniakgas unmittelbar in titrirter Säure (Normalsäure) auf, und zwar in einer gemessenen Menge derselben. Nach Beendigung des Versuchs ermittelt man durch Normal-Alkalilösung, wie viel der Säure unneutralisirt geblieben ist und erfährt so die Menge, welche neutralisirt worden ist, woraus sich die Menge des Ammoniaks ergiebt. Oder man lässt das Ammoniak in verdünnte Salzsäure treten; es entsteht Salmiak, welcher beim Verdampfen zurückbleibt und gewogen wird.

Aus Lösungen der Ammoniumsalze fällt Platinchlorid, wie oben angegeben (Seite 462), Ammonium-Platinchlorid. Sowohl aus dem Gewichte des Niederschlags, als aus der Menge Platin, welche nach dem Glühen desselben zurückbleibt, ist die Menge des Ammoniums, resp. Ammons und Ammoniaks zu finden.

Bringt man ein Ammoniumsalz, oder eine Lösung desselben, in eine alkalische Lösung von unterchlorigsaurem Natron, der man zweckmässig etwas Brom zugegeben hat, so zersetzen sich das von dem Alkali freigemachte Ammoniak und die unterchlorige Säure wechselseitig. Es entstehen Chlorwasserstoffsäure und Wasser, und der Stickstoff des Ammoniaks wird ausgeschieden, tritt als Stickstoffgas auf (3 ClO und 2 H_3N = 3 HCl und 3 HO und 2 N). Aus der Menge des Stickstoffgases, oder aus der Menge der unterchlorigen Säure, welche zersetzt worden ist, ergiebt sich die Menge des Ammoniaks und also des Ammoniums (vergl. Seite 420).

Von der Bestimmung des Gehalts der atmosphärischen Luft an Ammonium-Verbindungen (des Ammoniaks der Luft, wie man zu sagen pflegt) ist Seite 357 geredet worden.

Substituirtes Ammoniak und Ammonium. — Wir haben gesehen, dass das Ammoniak mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren und mit den Wasserstoffsäuren Verbindungen bildet, welche völlig den chemischen Charakter von Metallsalzen haben, die Ammoniumsalze. Darauf beschränkt sich aber keineswegs die chemische Wirkung des Ammoniaks; das Ammoniak veranlasst die Entstehung sehr interessanter Verbindungen, wenn es mit manchen Salzen, Oxyden, wasserfreien Säuren und Metallen zusammentrifft. Ueber die Constitution der so entstehenden Verbindungen herrschen bisweilen sehr verschiedene Ansichten, welche an den betreffenden Orten ausführlich besprochen werden sollen, hier kann vorläufig nur Allgemeines darüber gesagt werden.

Recht viele Metallsalze, namentlich Haloidsalze, nehmen Ammoniak auf, wenn man sie der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt, oder wenn man Lösungen der Salze mit Ammoniakflüssigkeit vermischt und verdampfen lässt. Behandelt man z. B. Kupferchlorid: CuCl, mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, so nimmt dasselbe 3 Aeq. Ammoniak auf und es resultirt eine Verbindung, welche der Formel: CuCl, 3 H_3N entspricht. In höherer Temperatur gehen 2 Aeq. Ammoniak aus dieser Verbindung weg, es bleibt die Verbindung: CuCl, H_3N. Kobaltchlorür: CoCl, nimmt 2 Aeq. Ammoniak auf, verwandelt sich in: CoCl, 2 H_3N. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) in Ammoniakflüssigkeit lassen sich tief blaue Krystalle erhalten, welche nach der Formel: CuO, SO_3 + 2 H_3N + HO zusammengesetzt sind und welche bei 150° C. 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser entlassen, so dass CuO, SO_3 + H_3N zurückbleibt.

Nach den eben gegebenen Formeln hielt man früher diese Verbindungen für Verbindungen von Ammoniak mit den betreffenden Salzen und benannte sie dem entsprechend, z. B. Kupferchlorid-Ammoniak, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak u. s. w. Man glaubte, das Ammoniak spiele den Salzen gegenüber eine ähnliche Rolle wie das Krystallwasser. Wahrscheinlicher wurde dies, als Kane später die Ansicht aufstellte, das Ammoniak sei Amidwasserstoff: H(H_2N), die Verbindung eines nicht isolirba-

ren Körpers: H_2N, Amid (Ad), mit Wasserstoff; es entspreche also dem Wasser, dem Wasserstoffoxyd: HO.

Es war Graham, welcher zuerst aussprach, dass manche dieser Verbindungen als Salze eines Ammoniums betrachtet werden könnten, in welchem der Wasserstoff theilweis durch ein Metall vertreten sei, also als Metallammonium-Verbindungen. Aendert man die Formel: CuCl, H_3N in die Formel: $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}NCl$ um, welche sich auch $(H_3.Cu)NCl$ oder $(\widehat{H_3.Cu}N)Cl$ schreiben lässt, so erscheint dies Kupferchlorid-Ammoniak, als Cuprammoniumchlorid, das ist als Ammoniumchlorid: $(H_4N)Cl$, in welchem das eine Aequivalent Wasserstoff des Ammoniums durch 1 Aeq. Kupfer vertreten ist. Cuprammonium und Ammonium entstehen genau unter denselben Verhältnissen. Beim Zusammentreffen von Ammoniak mit Chlorwasserstoff (Wasserstoffchlorid) tritt, wie wir annehmen, das Ammoniak an den Wasserstoff des Chlorids und bildet damit Ammonium; beim Zusammentreffen von Ammoniak mit Chlorkupfer (Kupferchlorid) tritt das Ammoniak an das Kupfer des Chlorids und bildet damit Cuprammonium. Die Formel für das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO, SO_3 + H_3N$, wird, nach dieser Ansicht, zu der Formel: $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}NO, SO_3$, welche schwefelsaures Cuprammoniumoxyd bedeutet. Ammoniak giebt mit schwefelsaurem Wasserstoffoxyd: schwefelsaures Ammoniumoxyd, mit schwefelsaurem Kupferoxyd: schwefelsaures Cuprammoniumoxyd. Die Verbindung: HgCl, H_3N (Quecksilberchlorid-Ammoniak) wird zu: $\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}NCl$ (Mercurammoniumchlorid). So in allen Fällen, wo 1 Aeq. eines Chlorids von der Formel: RCl, oder 1 Aeq. eines Salzes der Basen RO, 1 Aeq. Ammoniak aufgenommen hat.

Die Verbindungen der fraglichen Chloride oder Sauerstoffsalze mit 2 Aeq. Ammoniak lassen sich der Graham'schen Ansicht anpassen, wenn man in denselben ein Ammonium annimmt, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Metall, ein zweites Aequivalent durch Ammonium selbst, das ja den Charakter eines Metalles hat, vertreten ist. Das Kobaltchlorür-Ammoniak: CoCl, $2H_3N$, wird dann zu Ammoniumkobaltammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Co\end{matrix}\right\}NCl$ oder: $(\widehat{H_2.H_4N.Co}N)Cl$. Das oben erwähnte blaue Kupfersalz: $CuO, SO_3 + 2H_3N + HO$ erhält die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Cu\end{matrix}\right\}NO, SO_3 + HO$ oder $(\widehat{H_2.H_4N.Cu}N)O, SO_3 + HO$, ist schwefelsaures Ammoniumcuprammoniumoxyd.

Die Formel für das Kupferchlorid-Ammoniak mit 3 Aeq. Ammoniak: CuCl, $3H_3N$, lässt sich für Graham's Ansicht umwandeln in die Formel: $\left.\begin{matrix}H\\H_4N\\H_4N\\Cu\end{matrix}\right\}NCl$ oder $(\widehat{H.H_4N.H_4N.Cu}N)Cl$, welche Diammoniumcuprammoniumchlorid bedeutet. In dem substituirten Ammonium der Verbindung ist nur

1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums vorhanden, 2 Aeq. Wasserstoff sind durch Ammonium vertreten, 1 Aeq. endlich ist durch Kupfer vertreten.

Die Graham'sche Ansicht über die Constitution der sogenannten ammoniakalischen Metallverbindungen, die Ansicht, dass in ihnen substituirtes Ammonium enthalten sei, erfreute sich sehr günstiger Aufnahme, wurde namentlich von Hofmann und Weltzien weiter entwickelt und von Letzterem selbst auf die Verbindungen angewandt, welche bis 6 Aeq. Ammoniak enthalten und welche sich der Ansicht nicht so leicht fügen (siehe Kobalt).

Natürlich muss es einen Grund geben, welcher uns veranlasst, in den fraglichen Verbindungen nicht ohne weiteres Ammoniak als solches anzunehmen. Aus einem Beispiele wird sich der Grund zeigen. Wir kennen eine gut krystallisirende Verbindung, welche der Formel: $PtCl, 2H_3N$ entspricht, nach welcher sie eine Verbindung von Platinchlorür und Ammoniak ist. Lässt man Schwefelsäure auf die Verbindung einwirken, so geht Chlorwasserstoffsäure weg und es entsteht die Verbindung: $PtO, 2H_3N, SO_3$, welche aus einer heissen Lösung ebenfalls sehr gut krystallisirt. Fällt man aus der Lösung dieser Verbindung die Schwefelsäure durch Barythydrat (BaO, HO) und verdampft man die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, so erhält man eine krystallisirende Verbindung von der Formel: $PtO, 2H_3N + HO$, aus welcher man durch vorsichtiges Erhitzen das Wasser entfernen kann, so dass $PtO, 2H_3N$ zurückbleibt. Die krystallisirte Verbindung hat den Charakter einer sehr starken Base, ist ätzend, fast wie Natronhydrat, und nimmt wie dies aus der Luft Kohlensäure mit grosser Begierde auf, verhält sich ganz wie das Hydrat einer Sauerstoffbase, und ohngeachtet darin die Bestandtheile von 1 Aeq. Platinoxydul und 2 Aeq. Ammoniak enthalten sind, neutralisirt sie nur 1 Aeq. Säure, bildet sie mit 1 Aeq. Säure neutrale Salze. Die Base kann also unmöglich eine Verbindung von Platinoxydul und Ammoniak sein, die Chlorverbindung nicht eine Verbindung von Platinchlorür und Ammoniak. Schreibt man die Formel für die letztere: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$, so ist sie Ammoniumplatammoniumchlorid, also das Chlorid eines substituirten Ammoniums; durch Schwefelsäure wird dies eben so zersetzt, wie Ammoniumchlorid zersetzt wird, es entsteht schwefelsaures Ammoniumplatammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NO, SO_3$; nimmt man die Schwefelsäure durch Barythydrat weg, so resultirt das Hydrat der Base: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NO, HO$.

Als Gegner der vorstehend erläuterten Ansicht von der Constitution der fraglichen Verbindungen ist besonders Claus aufgetreten. Er hält dafür, dass in den Verbindungen das Ammoniak mit den Metallchloriden, oder Metalloxyden, auf eine eigenthümliche Weise, nämlich als passiver Paarling verbunden sei. Die letzterwähnte Platinbase erhält dann die Formel: $2H_3\overset{\frown}{N\,Pt}O$ und wird Diamin-Platinoxydul genannt. Man ist nämlich übereingekommen, in solchen Verbindungen anstatt des Wortes Ammoniak,

das Wort Amin zu brauchen. Das Chlorid ist $2\,H_3\widehat{N\,Pt}Cl$, also Diamin-Platinchlorür. Die Verbindung $H_3\widehat{N\,Pt}Cl$ ist Amin-Platinchlorür; die Verbindung: $H_3\widehat{N\,Cu}Cl$ ist Amin-Kupferchlorid.

Begreiflich können auch diejenigen Chemiker, welche überhaupt die Ammonium-Theorie verwerfen, welche nicht von Ammoniumsalzen, sondern von Ammoniaksalzen reden, welche also nichts von Chlorammonium wissen wollen, sondern den Salmiak chlorwasserstoffsaures Ammoniak nennen, der Graham'schen Ansicht nicht zugethan sein. Nach diesen enthalten die Verbindungen substituirtes Ammoniak. Die Verbindung $PtCl, H_3N$ ist nicht $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$, nicht Platammoniumchlorid, sondern ist: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N, HCl$, ist chlorwasserstoffsaures Platosamin. Man gebraucht nämlich auch in dem substituirten Ammoniak das Wort Amin für das Wort Ammoniak. Die Verbindung: $PtCl, 2\,H_3N$ wird hiernach zu $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, HCl$, zu chlorwasserstoffsaurem Diplatosamin, oder, richtiger, zu chlorwasserstoffsaurem Platodiamin. Sie enthält nämlich wie man sieht ein multiples Ammoniak (H_6N_2).

Aendert man die Formel für das chlorwasserstoffsaure Platodiamin in die Formel: $\left.\begin{matrix}H_6\\''\\Pt\end{matrix}\right\}N_2Cl$ um, so repräsentirt dieselbe die Chlorverbindung eines Platodiammoniums, eines multipeln substituirten Ammoniums. In diesem Ammonium sind H_2 durch Pt vertreten, das also als bivalent gedacht wird, wie es die Kommata anzeigen. Die Formel lässt sich auch schreiben: $\left.\begin{matrix}H_6\\pt_2\end{matrix}\right\}NCl$; man hat dann aus dem grossen bivalenten Aequivalente des Platins (Pt) zwei kleinere Aequivalente (pt) gemacht.

Die im Vorstehenden betrachteten Verbindungen gleichen einander sämmtlich darin, dass sie Wasserstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse enthalten, in welchem die beiden Elemente Ammoniak bilden, dass aus diesem Grunde allerdings Ammoniak darin angenommen werden kann. Es giebt aber sogenannte ammoniakalische Metallverbindungen, bei denen dies nicht der Fall ist, in denen Wasserstoff und Stickstoff in anderem Verhältnisse vorkommen. Giebt man zu einer Lösung von Quecksilberchlorid (HgCl) Ammoniakflüssigkeit, so fällt ein weisser Körper pulvrig nieder, der von Alters her weisser Präcipitat genannt wird. Die empirische Formel für denselben ist Hg_2ClH_2N, sie zeigt, dass er Ammoniak nicht enthält. Kane gab ihm die Formel: $HgCl, Hg(H_2N)$, nach welcher er eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberamidid ist. Seine Bildung wird auf folgende Weise veranschaulicht:

$$2\,HgCl \text{ und } 2\,H_3N \text{ geben: } HgCl, Hg(H_2N) \text{ und } (H_4N)Cl.$$

Beim Zusammentreffen von 2 Aeq. Quecksilberchlorid und 2 Aeq. Ammoniak geht also das Chlor von einem Aequivalente des Chlorids an 1 Aeq. Wasserstoff von einem Aequivalente Ammoniak, giebt damit Salzsäure, die sich mit dem anderen Aequivalente Ammoniak zu Chlorammonium vereinigt. Die durch Wasserstoffentziehung aus dem Ammoniak entstandene Verbindung: H_2N, das Amid, tritt an die Stelle des Chlors zu dem Quecksilber, giebt Quecksilberamidid, das sich mit dem übrigen Quecksilberchlorid verbindet.

Wird das Metall Kalium in Ammoniakgas erhitzt, so geht Wasserstoffgas weg und es entsteht eine schmelzbare, olivengrüne Substanz von der Formel: KaH_2N, welche also als eine Verbindung von Kalium und Amid betrachtet werden kann. Zur Zeit, wo man das Ammoniak für Wasserstoffamidid nehmen zu dürfen glaubte, erklärte sich die Entstehung der Verbindung sehr einfach durch Substitution von Kalium für Wasserstoff (Ka und HAd geben H und HAd). Kommt die Verbindung mit Wasser zusammen, so wird Wasser zersetzt, der Sauerstoff des Wassers verwandelt das Kalium in Kaliumoxyd, der Wasserstoff verwandelt das Amid in Ammoniak ($Ka(H_2N)$ und HO geben KaO und H_3N).

Nach der Entdeckung dieser olivengrünen Substanz wurde die Existenz einer Verbindung: H_2N für wahrscheinlich gehalten, aber erst Dumas sprach sich entschieden für die Annahme derselben aus. Er entdeckte nämlich die Verbindung: $H_2NC_2O_2$ und nannte sie Oxamid, weil sie aus oxalsaurem Ammoniumoxyd: H_4NO, C_2O_3 entsteht, durch Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser. Dies Oxamid wurde der Typus für eine Reihe ganz analoger Verbindungen. Benzamid ist benzoesaures Ammoniumoxyd minus 2 Aeq. Wasser. Von den beiden Aequivalenten Wasser, welche sich ausscheiden, ist das eine Aequivalent das Wasser, wodurch das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt wird, das zweite wird von 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks und 1 Aeq. Sauerstoff der Säure gebildet. Man sagte deshalb auch wohl, diese Amide seien Ammoniak plus wasserfreie Säure minus 1 Aeq. Wasser, und man glaubte an die Entstehung von Amiden stets dann, wenn 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks deplacirt, oder durch den Sauerstoff oder das Chlor einer andern Verbindung als Wasser oder Chlorwasserstoff abgeschieden wurde (Kaliumamid; Oxamid; Quecksilberamidid im weissen Präcipitat).

Wenn die Zersetzung, durch welche Amidverbindungen entstehen, noch weiter vorschreitet, wenn nämlich auf angegebene Weise aus dem Ammoniak nicht 1 Aeq. Wasserstoff ausgeschieden wird, sondern 2 Aeq. Wasserstoff austreten, so entstehen begreiflich Verbindungen, in denen sich der Körper HN annehmen lässt. Diesen nannte man Imid und die Verbindungen Imidverbindungen. Geht endlich die Zersetzung bis zur völligen Ausscheidung des Wasserstoffs, so dass nur der Stickstoff des Ammoniaks zurückbleibt, so entstehen Stickstoffverbindungen oder Nitrile.

Wie schon oben Seite 447 angeführt wurde, ist die Ansicht, dass in den fraglichen Verbindungen Amid und Imid enthalten sei, so gut wie aufgegeben, obgleich man die Namen für die Verbindungen noch beibehalten hat, die Verbindungen noch Amide und Imide zu nennen pflegt. Die vorhin erwähnte olivengrüne Substanz, das Amidkalium: $Ka(H_2N)$, kann, wie man sieht, als Ammoniak betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Kalium vertreten ist: $\left.\begin{matrix}H_2\\Ka\end{matrix}\right\}N$ und erhält dann richtiger den Namen Kaliumamin. Die obige Formel für den weissen Präcipitat: $HgCl, Hg(H_2N)$ lässt sich schreiben: $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}NCl$ oder, was dasselbe: $(\overline{H_2.Hg_2}N)Cl$, nach welcher derselbe Dimercurammoniumchlorid ist, also ein substituirtes Ammonium enthält. Von Weyl ist die Verbindung: $\left.\begin{matrix}H_3\\Ka\end{matrix}\right\}N$ dargestellt wor-

den, sie ist Kaliumammonium (Kalammonium). Die Verbindung: $Ka_3 N$, Stickstoffkalium, kann als Trikaliumamin (Trikalamin) betrachtet werden.

Die grösste Stütze für die Ansicht vom substituirten Ammoniak und Ammonium bildet eine Classe von organischen Verbindungen, welche zuerst Wurtz erkannt hat. Die Verbindung: $C_4 H_7 N$, eine leicht bewegliche, sehr flüchtige, im Wasser lösliche Flüssigkeit, hat ganz entschieden den chemischen Charakter des Ammoniaks und gleicht demselben auch in anderer Hinsicht. Sie riecht stark ammoniakalisch, schmeckt ätzend, reagirt alkalisch und giebt mit Säuren unter denselben Verhältnissen Salze, unter denen Ammoniak Salze bildet. Ihre Lösung fällt Metalloxyde aus deren Salzen, wie es Ammoniakflüssigkeit thut. Und in der That muss die Verbindung als ein substituirtes Ammoniak betrachtet werden, ihre Formel muss geschrieben werden: $\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N$, nach welcher sie als ein Ammoniak erscheint, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch die Verbindung: $C_4 H_5$, ein zusammengesetztes Radical, Aethyl genannt, vertreten ist. Wurtz gab ihr anfangs den Namen Aethyliak, welcher an ihre Beziehung zum Ammoniak erinnern sollte, jetzt wird sie Aethylamin genannt.

Die Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak durch Aethyl beschränkt sich keineswegs auf ein Aequivalent Wasserstoff, das Aethyl kann zwei, auch alle drei Aequivalente Wasserstoff vertreten und es entstehen so Diäthylamin und Triäthylamin. Man hat also:

Ammoniak	Aethylamin	Diäthylamin	Triäthylamin
$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Es ist aber auch nicht das Radical Aethyl allein, welches den Wasserstoff im Ammoniak zu vertreten vermag, zahlreiche andere organische Radicale thun dasselbe; es giebt Methylamin, Propylamin u. s. w. Die Entstehungsweise dieser Verbindungen schliesst sich in manchen Fällen ganz an die des Ammoniaks an, sie treten nämlich mit Ammoniak auf bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, bei der Fäulniss derselben und werden vielfach unter denselben Verhältnissen erhalten, unter denen Ammoniak resultirt.

Die Auffindung dieser substituirten Ammoniake ist für die theoretische Chemie von der grössten Bedeutung geworden. Bei der Vergleichung ihrer Constitution mit der des Ammoniaks gebrauchte man zuerst das Wort Typus in dem Sinne, welchen man demselben in der sogenannten Typentheorie beilegt. Man sagte, das Ammoniak sei der Typus für diese Classe von Verbindungen, nannte sie Verbindungen vom Typus Ammoniak. Es lag nun nahe, zu schliessen, dass nicht allein das Ammoniak einen Typus, ein Bild, für die Constitution chemischer Verbindungen abgebe, sondern dass auch andere Verbindungen als Typen, als Musterverbindungen, betrachtet werden könnten, so das Wasser und die Chlorwasserstoffsäure. Daraus ist nun die Typentheorie entstanden.

Wie das Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure Ammoniumchlorid (Chlorammonium) bildet [$H_3 N$ und $H Cl$ geben: $(H_4 N) Cl$], so bildet das

Aethylamin mit Chlorwasserstoffsäure Aethylammoniumchlorid $(\widehat{H_3.C_4H_5N})Cl$, und wie das Ammoniak mit Sauerstoffsäuren Ammoniumoxydsalze giebt, so giebt das Aethylamin mit solchen Säuren Aethylammoniumoxydsalze. Wie also dem Ammoniak das Aethylamin, so entspricht dem Ammonium das Aethylammonium.

Zersetzt man ein Aethylammoniumsalz durch eine starke Sauerstoffbase, so resultirt nicht Aethylammoniumoxyd, sondern es treten Aethylamin und Wasser auf, wie bei der Zersetzung eines Ammoniumsalzes durch eine solche Base das freigemachte Ammoniumoxyd ebenfalls in Ammoniak und Wasser zerfällt. Dies ist indess nicht bei allen derartigen Salzen der Fall. Aus dem Teträthylammoniumchlorid: $(C_4H_5)_4NCl$, einem Salze, in welchem alle 4 Aequivalente Wasserstoff des Ammoniumchlorids durch Aethyl vertreten sind, resultirt bei der Zersetzung durch eine Sauerstoffbase, nicht die dem Ammoniak entsprechende Verbindung, nicht Triäthylamin, sondern es tritt die dem Ammoniumoxyde entsprechende Verbindung: Teträthylammoniumoxyd: $(C_4H_5)_4NO$ auf. Während also das Ammoniumoxyd noch nicht isolirt werden konnte, weil es in Ammoniak und Wasser zerfällt, lässt sich ein Ammoniumoxyd, in welchem alle 4 Aeq. Wasserstoff durch ein organisches Radical vertreten sind, im isolirten Zustande erhalten (Hofmann [1]). Acetylammoniumoxyd: $(\widehat{H_3.C_4H_3N})O$ zerfällt erst bei 150° C. in Acetylamin und Wasser (Natanson [2]). Es giebt eine Verbindung, deren empirische Formel: $C_{28}H_{25}NO_2$ ist; ihre rationelle Formel ist: $(\widehat{C_2H_3.C_4H_5.C_{10}H_{11}.C_{12}H_5N})O, HO$. Diese bezeichnet ein Ammoniumoxydhydrat, in dessen Ammonium vier verschiedene organische Radicale vorhanden sind. Ich führe die Verbindung auf, um zu zeigen, dass in substituirtem Ammoniak oder Ammonium verschiedene Radicale vorkommen können und um ein Beispiel für die Benennung solcher Verbindungen zu geben. Die Verbindung heisst kurzweg Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

Wenn Nitrobenzol: $C_{12}\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}$, die Verbindung, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol entsteht (Seite 408), mit Wasserstoff *in statu nascendi* zusammentrifft, so resultirt eine starke Base, das Anilin: $C_{12}H_7N$, welches seinen Namen davon hat, dass es zuerst bei der Destillation von Indigo (des Farbestoffs aus *Indigofera Anil*) mit Aetzkali erhalten wurde. Die Formel für das Anilin wurde anfangs geschrieben: $C_{12}\begin{matrix}H_5\\H_2N\end{matrix}$, sie unterscheidet sich dann von der Formel für die Nitroverbindung dadurch, dass sich H_2N, das ist Amid, an der Stelle von NO_4 befindet. Jetzt erhält das Anilin die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$, nach welcher es ein Ammoniak ist, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch das Radical: $C_{12}H_5$, Phenyl, vertreten wird. Der rationelle Namen ist Phenylamin. — Es war Zinin, welcher zuerst diesen interessanten Weg der Entstehung organischer, dem Ammoniak ähnlicher Basen auffand.

Man erkennt, dass in jedem substituirten Ammoniak, worin nur 1 Aeq.

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 253.
[2] Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 291.

Wasserstoff durch ein organisches Radical vertreten ist, in welchem also noch 2 Aeq. Wasserstoff vorkommen, die Verbindung H_2N, nämlich Amid angenommen werden kann, wie es eben am Anilin erläutert ist. Daher schreibt es sich, dass man solche substituirte Ammoniake Amidbasen nennt, z. B. das Aethylamin. Aus einem Grunde, der sich aus Früherem ergiebt (Seite 480), werden die Verbindungen, worin nur noch ein Aequivalent Wasserstoff unvertreten ist, wie im Diäthylamin, Imidbasen und die, welche keinen Wasserstoff unvertreten enthalten, wie Triäthylamin, Nitrilbasen genannt. Die substituirten Ammonium heissen Ammoniumbasen. Es ist höchst inconsequent, und doch sehr allgemein, die substituirten Ammoniake Basen zu nennen, wenn man das Ammoniak nicht als Base betrachtet, es ist kaum zu entschuldigen, von salzsaurem Aethylamin, salzsaurem Anilin, oxalsaurem Anilin zu reden, wenn man Chlorammonium und schwefelsaures Ammoniumoxyd sagt. Das salzsaure Aethylamin muss Chloräthylammonium, das oxalsaure Anilin muss oxalsaures Aniliumoxyd genannt werden. So in anderen Fällen; es ist inconsequent, von salzsaurem Morphin zu reden, nicht Chlormorphium zu sagen u. s. w.

Ammoniak kann nur mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren Salze bilden, aber es kann auch mit wasserfreien Säuren Verbindungen geben. Diesen Verbindungen mangelt gänzlich der Charakter von Ammoniumsalzen. H. **Rose** hat sich mit denselben beschäftigt. Trifft z. B. Ammoniak mit wasserfreier Schwefelsäure (SO_3) zusammen, so entsteht die Verbindung $H_3N . SO_3$, von **Rose** Sulfat-Ammon genannt, ein weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver. Reibt man dasselbe mit trocknem Kalk zusammen, so wird nicht Ammoniak entwickelt, wie es beim schwefelsauren Ammon der Fall ist, ein Beweis, dass sich das Sulfat-Ammon von diesem wesentlich unterscheidet. Auch die Lösung des Sulfat-Ammons verhält sich anders, als die des schwefelsauren Ammons, aber ändert sich allmälig in eine Lösung des letzteren Salzes um, indem das Ammoniak mit dem Wasser Ammoniumoxyd bildet. Analoge Verbindungen giebt das Ammoniak auch mit wasserfreier Kohlensäure und schwefliger Säure. Als man viel von Amiden redete, änderte man die Formel für das Sulfatammon: H_3N, SO_3 in die Formel: $H_2N, SO_2 + HO$, nach welcher es ein wasserhaltiges Sulfamid ist. Jetzt betrachtet man die Verbindung als sulfaminsaures Ammoniumoxyd: $(H_4N)O, S\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{H_2N}\frown SO_3$, das ist als das Ammoniumoxydsalz einer mit Sulfamid gepaarten Schwefelsäure, oder als: $\left.\begin{matrix} H_2N\,.\,\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2 \\ H_4N \end{matrix}\right\}\Theta$, eine Verbindung, die auf den gemischten Typus Ammoniak und Wasser zurückzuführen ist: $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2 \end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix} \\ H_4N \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right.$; das bivalente Radical $S\Theta_2$ verbindet beide Typen.

Schwefel.

Literatur. Die Literatur ist sehr umfangreich, die Resultate der älteren Arbeiten über Schwefel und Schwefel-Verbindungen, von Davy, Gay-Lussac und Thénard, Dumas, Fourcroy und Vauquelin, Welter und Gay-Lussac und Anderen finden sich in den Annales de chimie et physique, in Schweigger's Journal, Gehlen's Journal, Crell's Annalen, Gilbert's Annalen; die späteren Arbeiten zahlreicher Chemiker in den neueren Zeitschriften für Chemie.

Sulfur oder Sulphur. — Zeichen S. — Mischungsgewicht, Aequivalent, Atomgewicht: 16 oder 200. — Wird das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 genommen (Θ), so ist das des Schwefels 32 (S).

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt; er diente im Alterthume zu Räucherungen, auch als Arzneimittel. Die Ansichten über seine Natur sind in den unklaren Redensarten ausgedrückt, die man in früheren Zeiten gewöhnlich brauchte, um die Natur der Dinge zu erklären. Er sollte eine metallische fettige Substanz sein, ein brennbares Wesen enthalten u. s. w.; zur Zeit der phlogistischen Theorie (Seite 161) galt er, begreiflich, für eine Verbindung von Phlogiston und einer Säure. Nach Lavoisier's folgenreichen Versuchen über Verbrennung und Oxydation wurde er für ein Element genommen, aber noch im Jahre 1809 suchte H. Davy zu beweisen, er sei ein zusammengesetzter Körper, der den Harzen gleiche.

In der Natur findet sich der Schwefel theils frei, als gediegener Schwefel, theils in chemischer Verbindung mit anderen Elementen.

Der gediegene Schwefel kommt vorzüglich im Flötzgebirge (secundärem Gebirge) vor, in Kalkstein, Gyps und Mergel, seltener in Sandstein; er ist entweder krystallisirt oder tritt in Körnern und Knollen auf und bildet oft bedeutende Nester. So findet er sich namentlich in Sicilien, in den Provinzen Caltasinetta, Girgenti, Catania u. s. w. (bei Girgenti die ausgezeichnetsten Krystalle); in Italien (Bologna, Neapel), in Spanien (Teruel, Arcos), auf Milos, in Croatien (Radoboy), im Königreiche Hannover (Lüneburg). Gemenge von erdigen, thonigen Substanzen und Schwefel kommen in Italien (Solfataren bei Neapel), Polen, Mähren oft in beträchtlichen Lagern vor (erdiger Schwefel). Sehr häufig wird der Schwefel in der Nähe erloschener vulkanischer Heerde und an noch thätigen Vulkanen angetroffen; er bildet in Spalten die Schwefeladern und zeigt sich sehr gewöhnlich im Innern der Krater.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind zunächst zu erwähnen die Schwefelmetalle. Sie werden in der Mineralogie Glanze, Kiese oder Blenden genannt; Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende sind Verbindungen des Schwefels mit Blei, Eisen und Zink. — Ausserordentlich verbreitet finden sich Schwefelsäure-Salze, von denen das bekann-

teste der Gyps ist (schwefelsaurer Kalk), der oft in bedeutenden Lagern angetroffen wird, auch in der Ackererde, im Meerwasser, den Soolwässern, in vielen Quellwässern und Brunnenwässern vorkommt. — Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, ist der charakteristische Bestandtheil der sogenannten Schwefelwässer. — Viele organische Verbindungen, sowohl der Pflanzen als des Organismus der Thiere, enthalten Schwefel, so die stark riechenden Oele der Zwiebeln, des Knoblauchs und das Senföl, ferner die eiweissartigen Stoffe (Proteïnstoffe), wie Eiweiss, Kleber, die Fleischsubstanz, auch die Haare, die Galle u. s. w.

In den Handel kommt der reine Schwefel theils in Cylindern von ein bis anderthalb Zoll Dicke, als Stangenschwefel, theils als zartes Pulver, als Schwefelblumen *(flores Sulfuris)*. Wir werden unten sehen, dass dieser pulverige Schwefel nicht durch Pulverisiren des Stangenschwefels, sondern auf ganz andere Weise erhalten wird.

Die Eigenschaften des Schwefels, welche bei seiner Gewinnung in Betracht kommen, sind: seine Schmelzbarkeit, seine Verdampfbarkeit und seine Brennbarkeit. Der Schwefel schmilzt bei ohngefähr 112° C. zu einer hellgelben, dünnflüssigen Flüssigkeit; diese wird, auffallenderweise, bei stärkerem Erhitzen immer dunkler und zähflüssiger; in noch höherer Temperatur kehrt dann die frühere Dünnflüssigkeit, nicht aber die hellere Farbe zurück; bei 440° C. beginnt das Sieden und verwandelt sich der geschmolzene Schwefel in rothbraunen Schwefeldampf. Ueber der Spirituslampe mit ringförmigem Dochte lässt sich der Schwefel mit Leichtigkeit aus einer kleinen Glasretorte destilliren. Der in den Hals der Retorte gelangende Schwefeldampf wird anfangs durch die kalte Luft, mit welcher er sich mischt, zu einem zarten, hellgelben Staube, den Schwefelblumen, verdichtet und in die Vorlage geführt; später, wenn die Temperatur im Apparate höher geworden ist, verdichtet er sich zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche zähflüssig in die Vorlage fliesst und hier krystallinisch erstarrt. Man nimmt zu dem Versuche eine Retorte mit abgesprengtem, kurzem weitem Halse, und befestigt diesen in einem Halter. Erhitzt man nicht recht langsam, so tritt eine Explosion ein, sobald der Schwefel zu sieden beginnt; sie ist ganz ungefährlich, wenn der Hals der Retorte weit genug ist. Man lege deshalb die Vorlage nicht früher an, als bis diese Explosion stattgefunden hat, oder bis der Schwefeldampf in den Hals der Retorte tritt. Bei freiem Zutritt der Luft geschmolzen, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme.

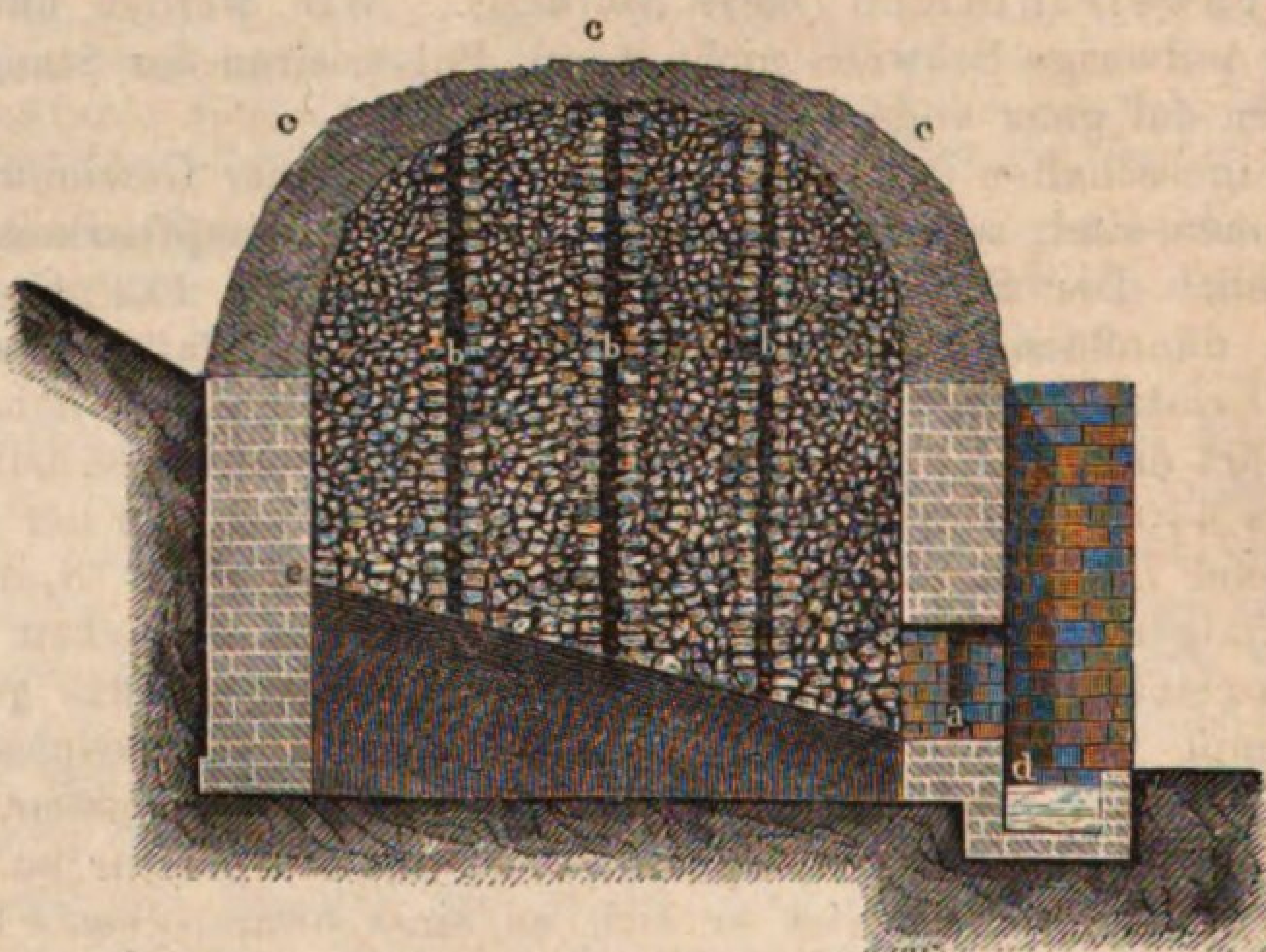
Bei weitem die grösste Menge des in den Handel kommenden Schwefels, man nimmt an $^9/_{10}$, stammt aus Sicilien. Das von gediegenem Schwefel durchsetzte Gestein wird hier auf sehr rohe und nichts weniger als rationelle Weise bergmännisch gefördert, und aus demselben wird dann der Schwefel durch Ausschmelzen gewonnen [1]. Bei sehr reichem Materiale, namentlich bei den in den Gruben sich findenden, durch Auswaschung entstandenen Anhäufungen von pulvrigem Schwefel, geschieht das Ausschmelzen in grossen eisernen Kesseln. Das Gestein sinkt in dem schmelzenden

[1] Bolley, Handbuch der chemischen Technologie; die Technologie der chemischen Producte von Schwarzenberg.

Schwefel zu Boden, wird von Zeit zu Zeit herausgefischt, neues Material wird eingetragen und so fort, bis der Kessel mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Nachdem sich derselbe durch Absetzen möglichst geläutert hat, wobei man ihn natürlich dünnflüssig erhalten muss, schöpft man ihn aus und giesst ihn in nasse Holzformen, in denen er zu Blöcken erstarrt. Es leuchtet ein, dass bei diesem Verfahren viel Schwefel verloren geht, da dem aus dem Kessel gezogenen Gesteine eine bedeutende Menge Schwefel anhängt und auch der Bodensatz noch reich an Schwefel ist.

Aus dem Gesteine, was sich zur Kesselschmelzung nicht eignet, wird der Schwefel in grossen cylindrischen, oben offenen Oefen ausgeschmolzen. Fig. 130 giebt eine Ansicht von einem solchen, mit schwefelhaltigem Ge-

Fig. 130.

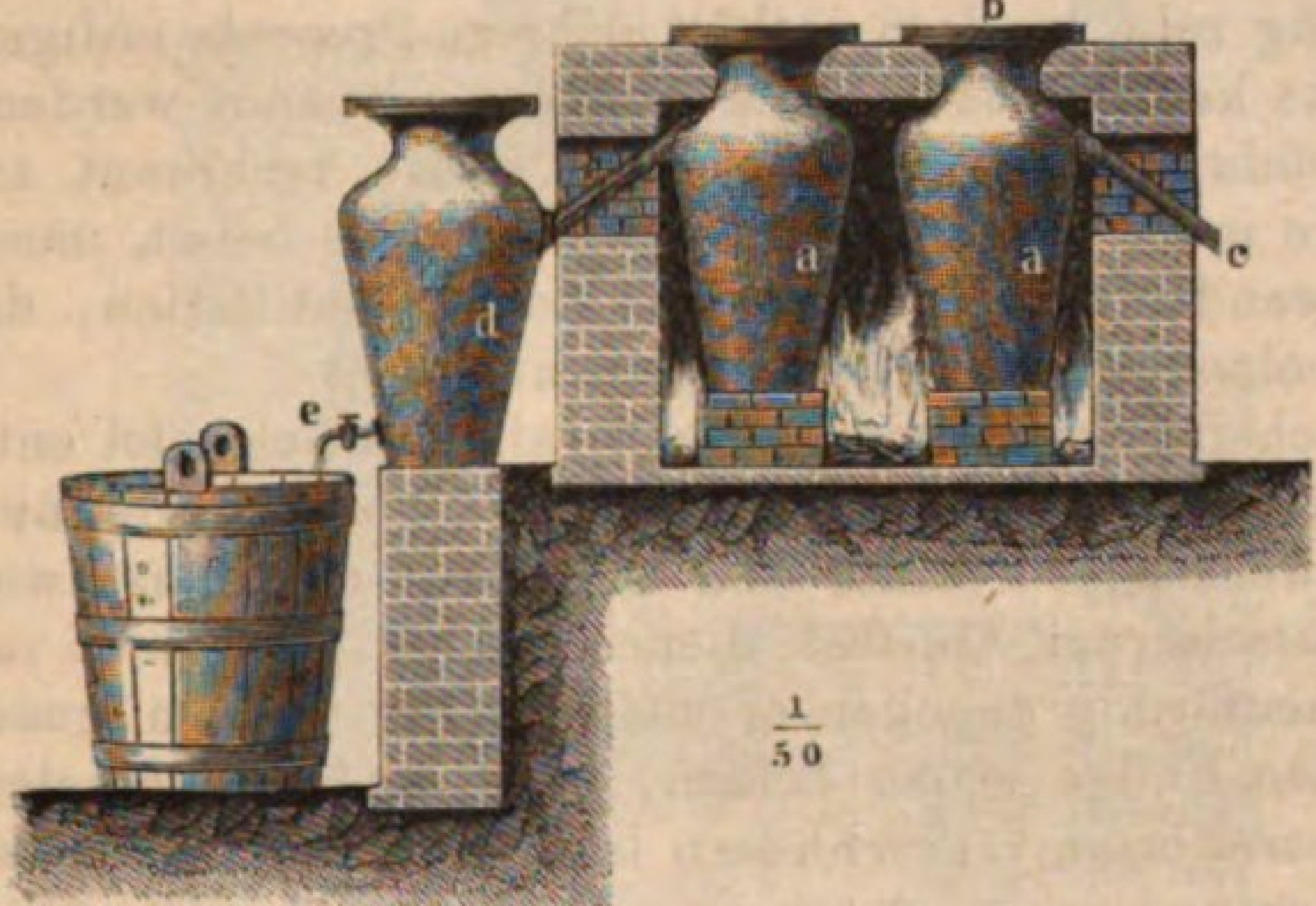


stein schon beschickten Ofen. Die Sohle des Ofens besteht aus zwei geneigten Flächen, die in der Mitte zusammentreffen, der Spalte *a*, der Abflussöffnung, entsprechend, und welche nach dieser zu bedeutenden Fall haben. Die Spalte *a* wird mit kleinen Steinen und Gypsbrei zugesetzt, der Ofen mit dem schwefelhaltigen Gesteine so besetzt, dass dies die Umfangsmauer hoch überragt und dann mit einer Lage ausgeschmolzenen bröcklichen Gesteins bedeckt. Die grösseren Stücken kommen auf die Sohle des Ofens und bisweilen bildet man bei dem Besetzen senkrechte Canäle *b b*, aus grossen Stücken, um die gleichförmige Verbreitung des Feuers zu sichern. Das Ausschmelzen erfolgt durch die Hitze, welche ein Theil des Schwefels beim Verbrennen liefert. Man entzündet nämlich die Beschickung des Ofens oben, durch Stroh oder Reissig, die in schmelzenden Schwefel getaucht sind, und lässt die Verbrennung langsam nach unten fortschreiten, wobei die Decke zum Mässigen und Reguliren derselben dient. Der unverbrannte, geschmolzene Schwefel saigert und destillirt nach unten ab und sammelt sich endlich auf der Sohle des Ofens in geschmolzenem Zustande. Sobald derselbe hoch genug steht, lässt man ihn in den Behälter *d* ausfliessen, indem man die Ausfüllung des Spalts durchbohrt und zwar zuerst oben. Aus dem Behälter schöpft man den Schwefel in die Formen. Die Oefen haben oft eine sehr bedeutende Grösse; ein Ofen,

welcher 800 Cubikmeter fasst, liefert gegen 4000 Centner Schwefel und der Process des Ausschmelzen dauert etwa 2 Monate. Das Verfahren belästigt die Umgebung sehr durch die entweichende schweflige Säure, so dass auf den meisten Werken die Arbeit während des Sommers ruhen muss, um die Klagen wegen Beschädigung der Ernte zu vermeiden.

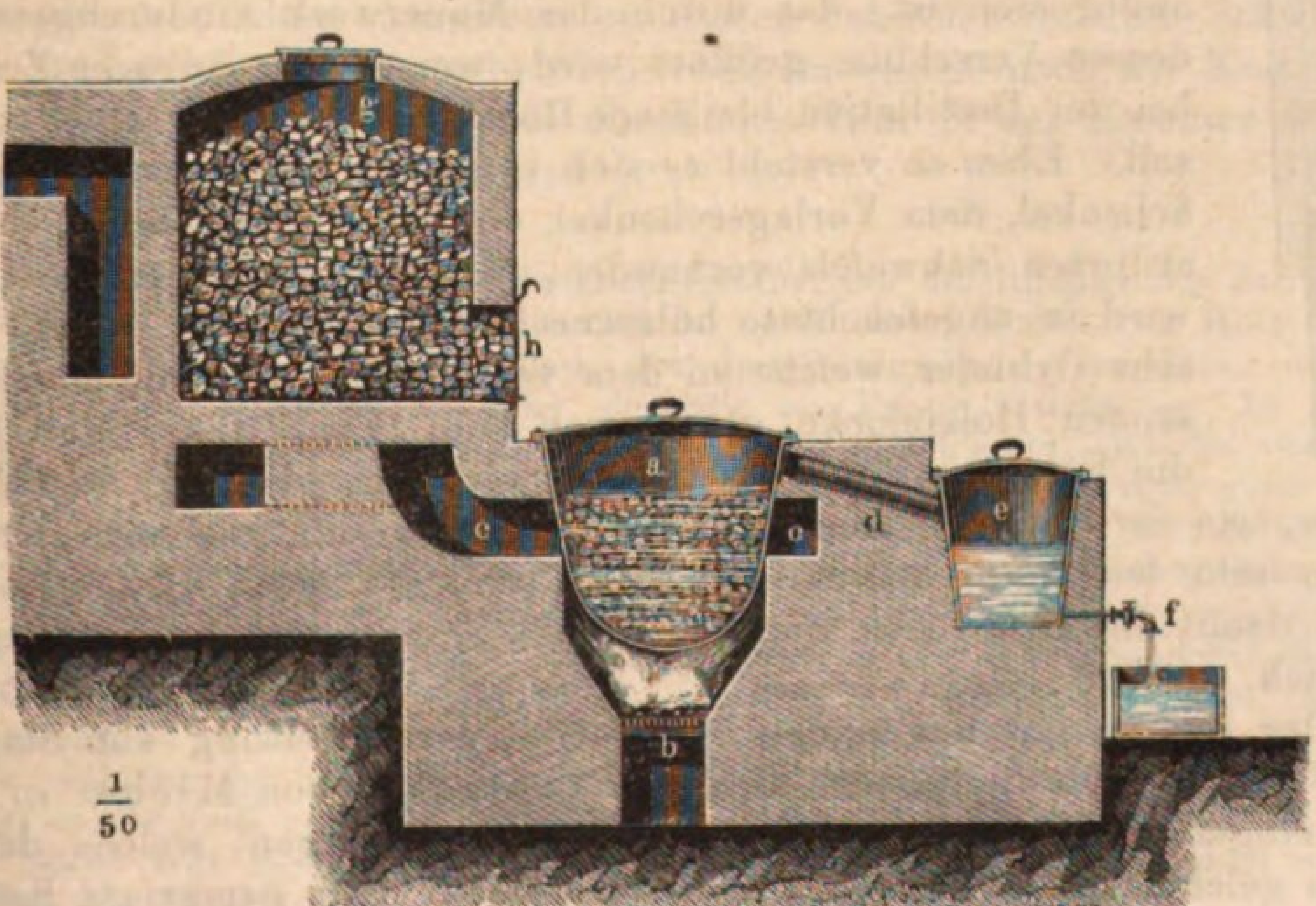
Auf italienischen Schwefelwerken wird der Schwefel durch Destillation aus dem schwefelhaltigen Gesteine gewonnen. Der früher ganz allgemein dazu dienende Apparat ist in Fig. 131 abgebildet. *a* sind Töpfe aus gebranntem Thon; sie stehen in zwei Reihen zu 6 bis 8 Stück in einem länglichen Ofen, haben eine weite Halsöffnung *b* und seitwärts ein Abzugsrohr *c*, das in die als Vorlagen dienenden Töpfe *d* tritt. Nachdem die Töpfe *a* durch die Oeffnungen *b* beschickt sind und man diese Oeffnung durch gut lutirte Deckel geschlossen hat, wird mit Holz geheizt, das man zwischen die Postamente schiebt, auf denen die Töpfe stehen. Der Schwefel verdampft, der Dampf verdichtet sich in den Vorlagen zu flüssigem Schwefel und wird durch *e* entweder unmittelbar in die Formen oder in ein Gefäss mit Wasser abgelassen.

Fig. 131.



Nach Schwarzenberg ist diese Destillationsvorrichtung jetzt meistens durch die in Fig. 132 abgebildete, zweckmässigere ersetzt. Sie ist

Fig. 132.



leicht verständlich. Der gusseiserne, mit einem auflutirten Deckel bedeckte Kessel *a*, enthält das zu destillirende Gestein; das Rohr *d* führt die Schwefeldämpfe in das Verdichtungsgefäss *e*, aus welchem der flüssige Schwefel durch *f* in die Formen oder ein Sammelgefäss abgelassen wird. Die von der Kesselfeuerung abziehende Feuerluft umspielt auf drei Seiten die Wände einer gemauerten Kammer, welche das Gestein für die Füllung des Kessels enthält, um es vorzuwärmen.

Der in Sicilien durch Ausschmelzen gewonnene Schwefel kommt unter dem Namen Rohschwefel in den Handel. Er besteht aus krystallinischen, durch Zerbröckeln der Blöcke entstandenen Stücken, von meist graugelber Farbe, ist nicht völlig rein, sondern enthält mehrere Procente erdiger Theile. Für manche Zwecke kann derselbe ohne weiteres verwandt werden, z. B. in den Schwefelsäurefabriken, um zu schwefliger Säure verbrannt zu werden, für andere Zwecke muss er aber raffinirt werden, das heisst, muss er in reinen Schwefel verwandelt werden, meistens durch Destillation, da Umschmelzen und Absetzenlassen in der Regel nicht ausreicht.

Wie oben gesagt, erscheint der gereinigte oder raffinirte Schwefel entweder als Stangenschwefel oder als Schwefelblumen im Handel. Soll nur Stangenschwefel bereitet werden, so kann zum Destilliren des Rohschwefels ein sehr einfacher gusseiserner Apparat dienen. Derselbe gleicht im Wesentlichen einem hufeisenförmig gebogenen, mehrere Fuss weiten, gusseisernen Rohre, das an den Enden seiner beiden, nach unten gerichteten Schenkel halbkuglicht (kesselförmig) geschlossen ist. Der eine Schenkel dient als Destillirblase, der andere als Vorlage. Jener ist nämlich über einer Feuerung eingemauert und bis zur Mitte der oberen Biegung von Mauerwerk umgeben; dieser steht frei ausserhalb des Ofens, ruht nur unten auf und ist hier durch Mauerwerk vor zu starker Abkühlung geschützt. Ueber dem Ofen befindet sich ein Kessel, der von der abziehenden Feuerluft erwärmt wird, ehe diese in den Schornstein tritt; er dient zum Schmelzen des zu destillirenden Schwefels, aus ihm fliesst der geschmolzene Schwefel durch eine Röhre in den Destillationsschenkel. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass an diesen, unten, ein weites Rohr angegossen ist, das durch das Mauerwerk hindurchgeht und dessen Verschluss geöffnet wird, wenn nach längerer Zeit der bei der Destillation bleibende Rückstand herausgezogen werden soll. Eben so versteht es sich von selbst, dass an dem andern Schenkel, dem Vorlageschenkel, ein Rohr zum Ablassen des destillirten Schwefels vorhanden ist. Der abgelassene Schwefel wird in angefeuchtete hölzerne Formen gegossen, etwas konische Cylinder, welche an dem verjüngten Ende mit einem passenden Holzpflocke geschlossen sind (Fig. 133). Man hängt die Formen, für das Eingiessen des Schwefels, in durchlochte Bretter, wie die Kerzenformen. Die Schwefelcylinder gehen nach dem Erstarren sehr leicht aus den Formen, man schichtet sie in Kästen übereinander, damit sie sich recht langsam abkühlen, wodurch sie weniger zerbrechlich werden.

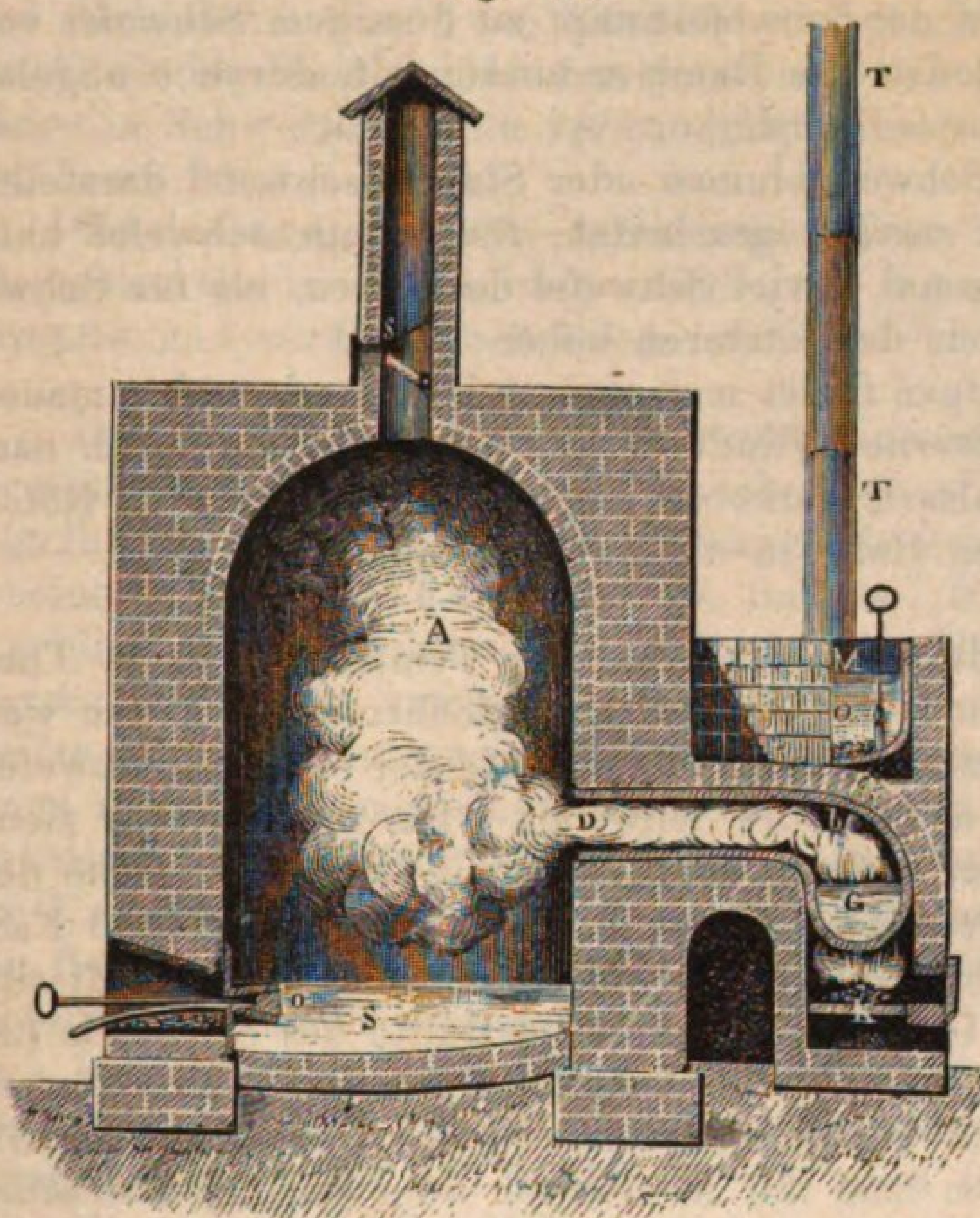
Fig. 133.



Der in Fig. 134 abgebildete, zur beliebigen Bereitung von Stangenschwefel oder Schwefelblumen dienende Apparat ist von Michel in Marseille eingeführt worden und findet mit Verbesserungen, welche der Gebrauch gelehrt hat, jetzt allgemeine Anwendung. Die gemauerte Kammer

A steht durch den Canal *D* mit dem gusseisernen Kessel *G* in Verbindung, in welchem der zu destillirende Schwefel bis zum Sieden und Verdampfen erhitzt wird. Die von der Feuerung des Kessels abziehende heisse Luft umspielt, ehe sie in den Schornstein *T* gelangt, den Kessel *M*, um in diesem den Rohschwefel zu schmelzen, welcher dann durch eine, mit einem Zapfen verschliessbare Röhre in den Kessel *G* fliesst. Da diese Röhre nicht vom Boden des Kessels *M* abgeht, sondern in den Kessel hineinragt, so bleiben die erdigen Theile des Rohschwefels auf dem Boden zurück und können von Zeit zu Zeit herausgenommen werden.

Fig. 134.



In dem Canale *D* finden während des Processes der Destillation zwei entgegengesetzte Luftströmungen statt, wie man sie stets bemerkt, wenn zwei Räume von verschiedener Temperatur durch eine hinreichend weite Oeffnung mit einander in Verbindung stehen. Unten im Canale zieht die kältere Luft der Kammer nach dem heissen Raume über dem Kessel hin, vermischt sich hier mit dem Schwefeldampfe, verdichtet denselben zu zarten Schwefelstaub, zu Schwefelblumen, und geht mit diesen beladen oben im Canale nach der Kammer zurück, wo sie sich ablagern und durch eine Thür in der Kammer von Zeit zu Zeit herausgeschaufelt werden[1]).

[1]) Ich habe einen Apparat zusammengestellt, um die Bildung der Schwefelblumen in den Vorträgen zu veranschaulichen. Auf einem Boden von Holz ruht, in einem Falze, ein vierseitiger Kasten, der drei Seitenwände von Glas, die vierte von Pappe hat und dessen Decke ebenfalls aus Pappe besteht. — In der letzten ist eine kleine Klappe vorhanden. In der Seitenwand, welche von Pappe ist, befindet sich eine runde Oeffnung, durch welche der kurze Hals einer Retorte in den Kasten tritt. Die Retorte, mit Schwefel, wird über einer Berzelius'schen Lampe hinreichend stark erhitzt. Sobald der Schwefeldampf in den Hals der Retorte sich erhoben hat, sieht man den Schwefelstaub in die Kammer wirbeln. Vor dem Beginne des Processes kann man in der Kammer etwas Schwefel abbrennen (die Klappe in der Decke dient dazu), um der Luft den Sauerstoff zu entziehen, Entzündung zu verhüten. Auch ohne die Kammer, den Kasten, zeigt sich begreiflich die Bildung der Schwefelblumen in dem Halse der Retorte; der gelbe Staub gelangt in die Luft und legt sich auf einer Glasplatte an, die man passend hält. — Nicht selten tritt in der Retorte eine Verpuffung ein, die ungefährlich ist, wenn der Hals der Retorte weit und kurz ist (Seite 485).

Erhöht sich nach und nach die Temperatur der Kammer auf den Schmelzpunkt des Schwefels, durch die vom Schwefeldampfe an die Luft abgegebene, früher latente Wärme, so können natürlich nicht mehr Schwefelblumen entstehen, so wird der Schwefeldampf zu flüssigem Schwefel verdichtet, der sich auf dem Boden der Kammer ansammelt, durch *o* abgelassen und in die Formen gegossen wird.

Je nachdem man nun Schwefelblumen oder Stangenschwefel darstellen will, wird langsamer oder rascher gearbeitet; für Stangenschwefel kann man in derselben Zeit sechsmal soviel Schwefel destilliren, als für Schwefelblumen, daher ist der Preis der letzteren höher.

Bei neueren Einrichtungen findet man anstatt des Kessels und gemauerten Canals, liegende gusseiserne Cylinder (Röhrenretorten), die sich nach der Kammer zu schwanenhalsartig erheben, oder aber linsenförmige Retorten, welche mit einem weiten Halse in die Kammer münden.

Wie manche Oxyde der Metalle in höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs entlassen und dadurch zu sauerstoffärmeren Oxyden werden (Seite 150), so entlassen auch manche Sulfurete der Metalle (Schwefelmetalle) beim Erhitzen einen Theil des Schwefels. Die in der Natur ziemlich häufig vorkommende Verbindung des Eisens mit Schwefel, welche den Namen Eisenkies oder Schwefelkies führt und welche nach der Formel FeS_2 zusammengesetzt ist (Eisenbissulfuret, Zweifach-Schwefeleisen) verhält sich auf diese Weise, giebt beim Glühen ohngefähr die Hälfte des Schwefels (26 Proc.) aus und es bleibt eine niedrigere Schweflungsstufe des Eisens zurück.

Man benutzt deshalb in einigen Gegenden den Schwefelkies zur Gewinnung von Schwefel, indem man ihn in eisernen oder irdenen konischen Röhren (Schwefelröhren) erhitzt, welche neben einander, etwas geneigt, über einer Feuerung liegen und zwar so, dass beide Enden aus dem Mauerwerk hervorragen. Das höher liegende weitere Ende, durch welches man den Schwefelkies einträgt und aus welchem man, nach dem Abtreiben, den Rückstand, die Schwefelbrände, Abbrände, auszieht, ist während des Treibens mit einer Scheibe verschlossen und verschmiert; aus dem vorderen engeren Ende tritt der Schwefeldampf oder der flüssige Schwefel in gusseiserne Vorsetzkästen, in denen sich Wasser befindet. Die Ausbeute beträgt nur etwa 15 Procent, weil man, um Schmelzen zu vermeiden, nicht zu stark erhitzen darf. Die Abbrände werden auf Eisenvitriol benutzt. Nur wo dies mit Vortheil geschehen kann und wo das Heizmaterial sehr billig ist, verlohnt es sich, auf diese Weise Schwefel zu gewinnen.

Beim Erhitzen von Schwefelkies unter Luftzutritt verbrennt der Schwefel desselben zu schwefliger Säure und das Eisen zu Eisenoxyd. Das so, behufs der Entschweflung ausgeführte Erhitzen des Schwefelkieses und anderer schwefelhaltiger Erze, wird das R ö s t e n der Erze genannt. Werden Schwefelkies oder Schwefelkies enthaltende Erze in dickeren Lagen, in Rösthaufen, geröstet, wobei sie von selbst fortfahren zu brennen, nachdem sie durch die Holzlage, auf welche sie gelegt sind, entzündet sind, so treibt die Hitze, welche bei dem Verbrennen der unteren Erzschichten frei wird, aus den darüber liegenden Schichten den Antheil Schwefel des Kieses aus, welcher bei dem Abtreiben in den Schwefelröhren ausgetrieben wird. Der Schwefeldampf verdichtet sich in der Decke des Rösthaufens und der flüssige Schwefel fliesst in angebrachte Vertiefungen, aus denen er von

Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Auf diese Weise gewinnt man z. B. am Harze bei dem Rösten der Rammelsberger Erze etwas Schwefel, erhält aber von den 50 Procenten Schwefel des Erzes nur etwa 1 Procent. Hier und da bilden sich auf den Rösthaufen auch Schwefelkrystalle. Ein grosser Theil des Erzes wird aber jetzt in Oefen geröstet, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, wobei man etwa 16 Proc. Schwefel des Erzes nutzt.

Geschieht das Rösten der kiesigen Erze in Oefen, mit denen lange Abzugskanäle in Verbindung stehen, so lagert sich in diesen der verdampfte und verdichtete Schwefel ab.

Der Schwefel ist ein durch seine Eigenschaften in hohem Grade interessanter Körper. Die eigenthümliche gelbe Farbe, welche er hat (schwefelgelb), ist um so blasser, je niedriger die Temperatur; bei — 50° C. erscheint er, nach Schönbein, fast farblos. Er ist sehr spröde und zerbrechlich und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange Schwefel lässt in der warmen Hand ein knisterndes Geräusch wahrnehmen und zerspringt bisweilen in Folge der geringen Wärmeleitungsfähigkeit. Gerieben zeigt er einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und wird er so stark (negativ-) elektrisch, dass man in früherer Zeit Schwefelkugeln als Elektricitätserreger für Elektrisirmaschinen benutzt hat und dass er sich beim Pulverisiren an die Reibschale und das Pistill hartnäckig anhängt, deshalb nur schwierig in feines Pulver zu verwandeln ist.

Das Verhalten beim Erhitzen ist schon oben im Allgemeinen angegeben. Nach Marchand und Scheerer liegt der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Schwefels bei 111,5 bis 112° C.; nach Brodie bei 114,5° C., nach Deville bei 110° C. Bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen ist er hellgelb dünnflüssig. Steigert man die Temperatur, so beginnt er bei 150° C. dickflüssig und dunkel zu werden; bei 170 bis 200° C. ist er fast schwarz und dabei so dickflüssig, dass er aus dem umgekehrten Gefässe, z. B. einer weiten Glasröhre oder einem Kölbchen, nicht ausfliesst. Bei 330 bis 340° C. kehrt die frühere Dünnflüssigkeit, aber nicht die hellere Farbe zurück, endlich fängt er an zu sieden und verwandelt sich in braunen Dampf. Der Siedepunkt wurde früher zu 420° C. angegeben, soll aber nach neueren Beobachtungen von Deville bei 440° C. liegen.

Der Schwefel kann leicht krystallisirt erhalten werden und tritt, je nach der Art und Weise, wie man die Krystalle entstehen lässt, in zwei verschiedenen, nämlich verschiedenen Krystallsystemen angehörenden Formen auf; er ist, wie man sagt, dimorph (Seite 118). Mitscherlich erkannte zuerst die Dimorphie des Schwefels. Lässt man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten, so entstehen hellgelbe, durchscheinende, wachsglänzende rhombische Octaëder (1-und 1-axig, rhombisch). Dieselbe Form haben auch die schönen durchscheinenden Krystalle des natürlichen, des gediegenen Schwefels, welche durch Sublimation entstanden sind. Lässt man aber geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, so bilden sich bräunlich-gelbe, durchscheinende, schiefe rhombische Säulen (2- und 1-gliedrig; monoklinisch) [1]).

[1]) Um durch Schmelzen und Erstarrenlassen isolirte Krystalle des Schwefels zu erhalten, wird auf folgende Weise verfahren. Man schmilzt eine beträchtliche Menge

Mit der Verschiedenheit der Krystallform des Schwefels, ist, ausser Verschiedenheit der Farbe, auch Verschiedenheit anderer Eigenschaften verbunden. Die octaëdrischen Krystalle haben ein grösseres specifisches Gewicht, als die prismatischen Krystalle. Marchand und Scheerer fanden das specifische Gewicht des octaëdrischen, rhombischen Schwefels 2,045, das des prismatischen, monoklinen Schwefels 1,957 [1]). Deville giebt für den ersteren das specifische Gewicht 2,07, für den letzteren das specifische Gewicht 1,91. Die specifische Wärme des octaëdrischen ist nach Regnault 0,1776, nach Kopp 0,163 [2]); die specifische Wärme des prismatischen ist grösser. Der Schmelzpunkt des prismatischen liegt, nach Brodie, bei 120° C.

Die prismatischen Krystalle des Schwefels können aber nicht dauernd bestehen, sie verlieren mehr oder weniger bald die bräunlich gelbe Farbe, werden hellgelb und zugleich undurchsichtig, indem sich ihre Theilchen zu octaëdrischen Krystallen ordnen. Die gelb und undurchsichtig gewordenen Krystalle sind also Afterkrystalle, welche aus kleinen octaedrischen Krystallen bestehen, die innerhalb der Form der prismatischen Krystalle liegen. Die Umwandlung erfolgt bei Ruhe nach wenigen Stunden, bei Erschütterung, oder wenn man die Krystalle ritzt, weit rascher; nach Mitscherlich [3]) sogleich bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff. Hat man auf oben beschriebene Weise prismatische Krystalle durch Schmelzen dargestellt, so zeigen sich sehr bald im Tiegel hellgelbe Flecken, das Zeichen der beginnenden Umwandlung, und von diesen ab verbreitet sich die Umwandlung.

Geschmolzener und wieder erstarrter Schwefel ist unmittelbar nach dem Erstarren stets prismatischer Schwefel, eben so der bei der Destillation des Schwefels im flüssigen Zustande übergehende und in der Vorlage krystallinisch erstarrte Schwefel. Der Stangenschwefel hat unmittelbar nach dem Giessen und Erstarren eine dunkelbernsteingelbe, bräunlichgelbe Farbe und ist durchscheinend (prismatischer Schwefel), bald aber kommen hellgelbe, undurchsichtige Flecken zum Vorschein und oft schon nach einigen Stunden sind die Stangen vollkommen hellgelb und undurchsichtig, also in ein Aggregat von octaëdrischen Krystallen verwandelt.

Die Verwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen ist von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet; Mitscherlich (a. a. O.) fand,

(1 bis 2 Pfund) Schwefel in einem irdenen Tiegel und lässt ihn soweit erkalten, dass sich eine erstarrte Decke bildet; diese durchstösst man dann und giesst aus der Oeffnung den noch flüssigen Antheil langsam aus. Entfernt man nun, nach hinreichendem Erkalten, die Decke, wobei man den Tiegel verkehrt, mit der Mündung nach unten hält, so findet man den Tiegel mit schönen Krystallen ausgekleidet. Genau auf dieselbe Weise wird operirt, wenn man isolirte Krystalle von Metallen darstellen will (S. 117). Erkaltet der geschmolzene Schwefel im Tiegel, ohne dass man den flüssigen Antheil von den an den Wänden entstandenen Krystallen abgiesst, so wachsen die Krystalle durcheinander und man erhält nur eine strahlig krystallinische Masse. Im Kleinen kann man die Krystallisation des Schwefels sehr gut beobachten, wenn man ihn in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre zum Schmelzen erhitzt und erstarren lässt.

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 133. — Gediegener Schwefel hatte ein noch höheres specifisches Gewicht, nämlich 2,066, wahrscheinlich von fremden Einmengungen, wie sie meinen.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplement Bd. III, S. 291.

3) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. LVIII, S. 239.

dass die freiwerdende Wärme ausreicht, die Masse des Schwefels um 12° C. zu erwärmen. Natürlich erhöht sich bei der Verwandlung das specifische Gewicht auf das des octaëdrischen Schwefels.

Wie prismatischer Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu octaëdrischem Schwefel wird, so wird octaëdrischer Schwefel allmälig zu prismatischem Schwefel, wenn man ihn längere Zeit hindurch auf einer Temperatur erhält, welche dem Schmelzpunkte nahe liegt. Die Verminderung des specifischen Gewichts lässt die Umwandlung erkennen (Marchand und Scheerer).

Wird schmelzender Schwefel bis zur Zähflüssigkeit erhitzt und rasch abgekühlt, am besten bis zum Sieden erhitzt und in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erstarrt er nicht, sondern man erhält eine weiche braunrothe Masse, die sich kneten und in Fäden ziehen lässt. Auch in diesem weichen Zustande bleibt der Schwefel nicht dauernd, er erhärtet allmälig und verwandelt sich in gelben Schwefel, wobei, wie bei der Verwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen, Wärme frei wird. Die Umwandlung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch, wenn der weiche Schwefel geknetet wird, und wenn man ihn auf 100° erwärmt, z. B. durch Wasserdampf. Der bei gewöhnlicher Temperatur erhärtete weiche Schwefel entwickelt noch Wärme, wenn man ihn auf 100° C. erwärmt (Weber [1]). Erdmann und Scheerer fanden das specifische Gewicht des braunen weichen Schwefels zu 1,957, Deville fand es 1,91. Also hat der weiche oder plastische Schwefel ein noch geringeres specifisches Gewicht, als der prismatische Schwefel.

Es war Mitscherlich [2]), welcher zuerst erkannte, dass die dunkle Farbe des weichen Schwefels nicht dem Schwefel selbst zukommt, sondern von einer Verunreinigung desselben herrührt und zwar, nach ihm, von einer Verunreinigung mit einem Fette. Erhitzt man Fette, z. B. ein fettes Oel, mit Schwefel, so löst sich etwas Schwefel auf und krystallisirt beim Erkalten, wenn man die Temperatur nicht zu hoch steigerte. Erhöht man aber die Temperatur hinreichend, so entsteht eine sehr dunkle Lösung oder Masse, aus welcher der Schwefel nicht krystallisirt (Schwefelbalsam). Diese Masse färbt in den kleinsten Mengen den schmelzenden Schwefel dunkel. Schmilzt man 500 Theile Schwefel mit 1 Theil Talg, Butter, Baumöl, erhitzt man bis zum Sieden des Schwefels und giesst man in kaltes Wasser, so resultirt der Schwefel schwarz, nur in dünnen Schichten rubinroth durchscheinend. Schwefel mit $^1/_{3000}$ Talg u. s. w. zum Kochen erhitzt, giebt, in Wasser gegossen, einen tief rubinrothen zähen Schwefel; bei langsamem Erkalten rubinrothe Krystalle. Es reicht schon aus, den Schwefel mit der Hand anzufassen, um beim Schmelzen die färbende Wirkung des Fettes zu erkennen. Nimmt man zur Bereitung von weichem Schwefel nur das Innere der Schwefelstangen und schmilzt man dies in einem zuvor ausgeglühten Gefässe, um jede Spur organischer Substanz zu zerstören, so resultirt der weiche Schwefel citronengelb. Die färbende Verbindung des dunkeln weichen Schwefels ist nicht destillirbar, der dunkle Schwefel giebt destillirt einen gelben Schwefel, deshalb lassen sich reiner Stangenschwefel und reine Schwefelblumen selbst aus unreinem bitumenhaltigen Rohschwe-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 354; Pogg. Ann. Bd. C, S. 127.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 369.

fel erhalten. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass auch die braungelbe Farbe des prismatischen, durch Schmelzen erhaltenen Schwefels von fremdartigen Substanzen herrührt; der erstarrte destillirte Schwefel, der frisch gegossene Stangenschwefel, zeigt die Farbe des prismatischen Schwefels rein, er ist dunkel bernsteingelb, bräunlich gelb.

Magnus [1]) fand, dass ausser Fett und fetten Säuren, auch Colophonium, Mastix, Bernstein, Gutta Percha, Kautschuk, unter Umständen selbst Zucker, Stärkemehl und Baumwolle färbend auf schmelzenden Schwefel wirken, und neuerlichst hat Dietzenbacher noch viele andere ähnlich wirkende Stoffe kennen gelehrt (siehe unten).

Der raschen Abkühlung des zum Sieden erhitzten geschmolzenen Schwefels durch Eingiessen in kaltes Wasser, gleicht offenbar die Verdichtung des Schwefeldampfs durch kalte Luft zu staubförmigem Schwefel, wie sie bei der Fabrikation der Schwefelblumen stattfindet. In der That bestehen die Schwefelblumen anfangs aus weichen Tröpfchen, Körnchen oder Bläschen; sie erstarren aber sehr bald krystallinisch zu hellgelben Körnchen. Die Temperatur der Schwefelkammer muss diese Umwandlung fördern.

Aus manchen chemischen Verbindungen des Schwefels scheidet sich der Schwefel in weichem Zustande aus, wenn sie zersetzt werden. So tritt der Schwefel weich auf bei der Zersetzung der Unterschwefligsäure-Salze durch Salzsäure, wobei die unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel zerfällt (S_2O_2 giebt SO_2 und S); bei der Zersetzung von Chlorschwefel und Bromschwefel durch Wasser ($2\,S_2Cl$ und $2\,HO$ geben: $2\,HCl$ und S_2O_2 und $2\,S$; S_2O_2 giebt dann SO_2 und S); — bei der wechselseitigen Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff (SO_2 und $2\,HS$ geben: $2\,HO$ und $2\,S$; bei Gegenwart von Wasser entsteht auch S_5O_5), — bei der Zersetzung mancher Schwefelmetalle durch rauchende Salpetersäure. Bisweilen ist der sich ausscheidende Schwefel anfangs so weich, dass er geschmolzenem Schwefel gleicht; er wird aber bald körnig weich und erhärtet endlich ganz. Aus anderen Schwefelverbindungen scheidet sich der Schwefel als zartes, aus Kügelchen bestehendes Pulver aus, so aus den Polysulfureten der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, wenn man deren Lösungen durch eine Säure zersetzt *(Sulfur praecipitatum)*.

Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften des Schwefels gehört, dass er in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen, oder, wie man sagt, in zwei verschiedenen Modificationen auftreten kann (Seite 84). Es giebt nämlich Schwefel, der sich sehr leicht und in sehr bedeutender Menge in Schwefelkohlenstoff löst, und Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Man unterscheidet danach löslichen Schwefel und unlöslichen Schwefel.

Der octaëdrische Schwefel, so der gediegene Schwefel in den hellgelben durchscheinenden Krystallen, ist löslicher Schwefel, wird von Schwefelkohlenstoff vollständig gelöst. Nach Payen lösen 100 Thle. Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur 38 Thle., beim Siedepunkte 73 Thle. dieses Schwefels auf. Aether und Alkohol wirken nur wenig lösend; 100 Theile Aether nehmen, nach Payen, kalt 0,188 Thle., siedend 0,54 Thle.,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 48; Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 145.

100 Thle. Alkohol kalt 0,12 Thle., siedend 0,42 Thle. auf. Nach Pohl lösen 100 Thle. Alkohol bei 15° C. 0,052 Thle. Chloroform, Benzol, Terpentinöl lösen ihn besonders bei höherer Temperatur reichlicher. In Wasser ist er unlöslich. Da, wie oben gesagt, der octaëdrische Schwefel schon in der Nähe seines Schmelzpunkts zu prismatischem Schwefel wird, so müssen heisse Lösungen des Schwefels in Lösungsmitteln, deren Siedepunkt dem Schmelzpunkt des Schwefels nahe, oder über diesem liegt, prismatischen Schwefel enthalten.

Unlöslichen Schwefel frei von löslichem unmittelbar zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen; es resultiren aber unter verschiedenen Umständen Gemenge von löslichem und unlöslichem Schwefel, aus denen der erstere durch Schwefelkohlenstoff zu entfernen ist. Der weiche Schwefel, mag derselbe durch rasche Abkühlung des geschmolzenen stark erhitzten Schwefels, also z. B. durch Eingiessen in kaltes Wasser, dargestellt sein, oder mag man ihn durch die oben erwähnten Zersetzungen aus Chlorschwefel, unterschwefligsaurem Natron u. s. w. erhalten haben, ist ein solches Gemenge von löslichem und unlöslichem Schwefel. Behandelt man denselben mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt der unlösliche Schwefel zurück. Es war Deville [1]), welcher diese Modification des Schwefels zuerst beobachtete, und zwar in dem durch plötzliche Abkühlung dargestellten weichen Schwefel; Fordos und Gélis [2]) fanden sie dann im weichen Schwefel aus Chlorschwefel und unterschwefligsaurem Natron.

Wie oben angegeben, erstarrt der weiche Schwefel allmälig; mit dem Erstarren wird derselbe aber keineswegs vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff, erfolgt also nicht vollständige Umwandlung in octaëdrischen Schwefel. Deville, welcher in einem frisch bereiteten, gelben weichen Schwefel 35,3 Procent unlöslichen Schwefel fand, fand davon in einem vor zwei Jahren dargestellten Präparate noch 15,7 Procent. Darin ist es begründet, dass die Schwefelblumen eine reichliche Menge von unlöslichem Schwefel enthalten, so dass sich durch Behandeln derselben mit Schwefelkohlenstoff diese Modification des Schwefels sehr bequem rein darstellen lässt. Es war Selmi, welcher das Vorkommen von unlöslichem Schwefel in den Schwefelblumen zuerst erkannte. Deville fand in einer Sorte 11,3 Procent, in einer andern 23,4 Procent.

Prismatischer Schwefel, durch Schmelzen von octaëdrischem Schwefel erhalten, löst sich vollständig in Schwefelkohlenstoff, aber als octaëdrischer Schwefel, da derselbe durch Schwefelkohlenstoff in octaëdrischen Schwefel umgewandelt wird (Seite 492). Der durch Destillation von Schwefel und Erstarren des Destillats resultirende prismatische Schwefel, wird nicht vollständig von Schwefelkohlenstoff gelöst, enthält also unlöslichen Schwefel und, wie es scheint, um so mehr, je rascher das Erstarren erfolgt. Auch wenn dieser Schwefel allmälig undurchsichtig und hellgelb geworden ist, durch Umwandlung in octaëdrischen Schwefel, ist darin noch unlöslicher Schwefel vorhanden, deshalb kommt unlöslicher Schwefel im Stangenschwefel vor. Deville fand das Innere der Schwefelstangen reicher an unlöslichem Schwefel, als die äussere Schicht; jene enthielt 7,3, diese 2,9 Proc. Der durch Schmelzen von Stangenschwefel bereitete prismatische Schwefel, löst sich ebenfalls nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff, so dass sich

[1]) Pharm. Centralblatt 1848, S. 200. — [2]) Pharm. Centralblatt 1854, S. 294.

also der unlösliche Schwefel beim Schmelzen erhält. Brodie meint, dass den Krystallen des prismatischen Schwefels etwas weicher Schwefel beigemengt sei und dies sei der Grund, weshalb sie beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel hinterliessen. Von diesem weichen Schwefel rühre es auch her, dass das Aggregat von octaëdrischen Krystallen, das aus dem prismatischen Schwefel allmälig entsteht, undurchsichtig erscheine.

Der unlösliche Schwefel ist ein gelbliches, beim Reiben flockig-wolliges, sich ballendes Pulver, das fast farblos erscheint, so lange es sich noch unter Schwefelkohlenstoff befindet. Aus weichem Schwefel wird er bisweilen weich erhalten. Nicht allein kalter Schwefelkohlenstoff, sondern auch heisser löst ihn nicht. Nach Deville[1]) ist er beträchtlich löslich in Chloroform, Aether und namentlich Alkohol. Er hält sich unverändert bei gewöhnlicher Temperatur, verliert die Unlöslichkeit beim Aufbewahren nicht, wird er aber längere Zeit hindurch auf 100° C. erwärmt, oder dem Dampfe von kochendem Wasser oder Alkohol ausgesetzt, so geht er in krystallinischen löslichen Schwefel über, nach Berthelot[2]) schneller oder langsamer, je nach seiner Abstammung. Das Löslichwerden des unlöslichen Schwefels lässt sich sehr gut an den Schwefelblumen beobachten. Schwefelblumen, welche 20 Procent unlöslichen Schwefel enthielten, hinterliessen beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff nur 10 Procent, als sie mehrere Stunden lang auf 100° C. erhalten waren, nur 4 Procent, als man sie tagelang auf dieser Temperatur erhalten hatte (Otto). An dem aus Schwefelblumen erhaltenen unlöslichen Schwefel konnte Weber bei der Umwandlung eine Erhöhung der Temperatur nicht wahrnehmen. Es wird angegeben, dass der Schmelzpunkt des unlöslichen Schwefels etwas höher liege, als der des löslichen Schwefels; der unlösliche Schwefel ändert sich dabei aber theilweis in löslichen Schwefel. Beim Schmelzen in höherer Temperatur und bei der Destillation verhält er sich wie löslicher Schwefel.

Da der aus stark erhitztem geschmolzenen Schwefel beim Erstarren entstehende prismatische Schwefel, so wie der Stangenschwefel, unlöslichen Schwefel enthalten, die Schwefelblumen und der durch rasche Abkühlung erhaltene weiche Schwefel verhältnissmässig reich an unlöslichem Schwefel sind, so muss man glauben, dass stets unlöslicher Schwefel entsteht, wenn Schwefel bei höherer Temperatur geschmolzen wird und um so mehr, auf je höhere Temperatur, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, er dabei erhitzt wird, und dass sich beim Abkühlen eine desto grössere Menge des unlöslichen Schwefels unverändert erhält, je schneller die Abkühlung erfolgt. Berthelot[3]) hat Versuche angestellt, um die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen beginnt und wie sie fortschreitet. Bei 130° bis 140° C. geschmolzener octaëdrischer Schwefel war nach raschem Erkalten noch ganz löslich in Schwefelkohlenstoff; in höherer Temperatur entstand mehr und mehr unlöslicher Schwefel, sehr viel bei 170° C. und nicht viel mehr bei 230° C. Er meint, dass die Menge des unlöslichen Schwefels dem Grade der Zähflüssigkeit entspreche und auch dem Grade der Weichheit, welchen der in Wasser gegossene Schwefel zeige. Bei diesen Versuchen muss sich die

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 359. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 364. — [3]) Ebend. Bd. LXXI, S. 360.

Schwierigkeit geltend machen, zähflüssigen Schwefel eben so rasch abzukühlen, als dünnflüssigen. Wenn auch wirklich die grösste Menge unlöslichen Schwefels bei 170 bis 230° C. entstanden ist, man erhitzt, um weichen Schwefel zu erhalten, doch stärker, nämlich bis zur eingetretenen Dünnflüssigkeit, damit man den Schwefel rasch und in dünnem Strahle in Wasser giessen kann. Nach Deville wird noch der bei 190° C. in Wasser gegossene Schwefel schon nach einigen Minuten hart, muss man, um sehr weichen Schwefel zu erhalten, weit stärker erhitzen; Berthelot fand in dünnen Fäden weichen Schwefels, der in Wasser gegossen war, 60 Procent unlöslichen Schwefel, in dünnen Häuten, welche er durch Eingiessen des Schwefels in Aether erhalten hatte, 70 Procent [1]).

Die Veränderung, welche der Schwefel beim Erhitzen im geschmolzenen Zustande und dann wieder beim Abkühlen erleidet, wird auch durch unregelmässiges Steigen der Temperatur in jenem Falle, und unregelmässiges Sinken der Temperatur in diesem Falle angedeutet. Wird eine beträchtliche Menge Schwefel in einem Tiegel geschmolzen, so steigt, nach Frankenheim [2]), die Temperatur unausgesetzt bis auf 250 bis 260° C., dann aber bleibt das Thermometer einige Zeit stationär, schwankt selbst auf und ab, hierauf steigt es wieder regelmässig bis zum Siedepunkte. Lässt man, umgekehrt, über 260° C. erhitzten Schwefel langsam erkalten, so bleibt zwischen 250 und 260° C. das Thermometer stationär. Deville [3]) fand verlangsamte Abkühlung des geschmolzenen Schwefels, bei 210 bis 175° C. und namentlich bei 155 bis 145° C.

Woher es kommt, dass der Schwefel aus manchen seiner Verbindungen als unlöslicher und zwar nur theilweis unlöslicher, als weicher Schwefel, abgeschieden wird, aus anderen Verbindungen als löslicher, wissen wir nicht. Was Berthelot [4]) darüber denkt, wird sich aus dem Folgenden ergeben. Nach Berthelot tritt der Schwefel als unlöslicher, amorpher, Schwefel auf, wenn er aus Verbindungen kommt, in denen er den positiven Bestandtheil ausmacht, so aus Chlorschwefel, unterschwefliger Säure, schwefliger Säure, er tritt löslich, krystallisirbar, aus Verbindungen, in denen er als negativer Bestandtheil enthalten ist, so aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium u. s. w. Daher unterscheidet Berthelot die beiden Modificationen des Schwefels als elektropositiven und elektronegativen Schwefel. Zersetzt man, nach ihm, Schwefelwasserstoff (HS) in wässriger Lösung, durch eine galvanische Batterie, wobei sich der Schwefel am positiven Pole ausscheidet, so ist er löslich in Schwefelkohlenstoff, zersetzt man auf dieselbe Weise schweflige Säure (SO_2), wo sich der Schwefel am negativen Pole ausscheidet, so ist er unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Den

[1]) Die Aehnlichkeit zwischen löslichem und unlöslichem Schwefel auf der einen Seite, und löslichem und unlöslichem Phosphor auf der andern Seite, ist unverkennbar. Nicht unwahrscheinlich beruht das Zähflüssigwerden des Schwefels auf einer Ausscheidung von unlöslichem Schwefel; das Dünnflüssigwerden in höherer Temperatur würde dann im Schmelzen des unlöslichen Schwefels seinen Grund haben. Während aber der durch Erhitzen entstandene unlösliche (rothe) Phosphor beim langsamen Erkalten in seinem veränderten Molekularzustande verharrt, wird der unlösliche Schwefel bei langsamem Erkalten zum grössten Theile wieder zu löslichem Schwefel. Der weiche Schwefel kann als ein Gemisch von unlöslichem Schwefel und sogenanntem überschmolzenen, nicht erstarrtem, löslichen Schwefel betrachtet werden. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 436. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI S. 365. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 193.

unlöslichen Schwefel aus Schwefelblumen und rasch abgekühlten weichem Schwefel betrachtet er als Varietäten des positiven Schwefels; den prismatischen Schwefel als eine Varietät des löslichen negativen Schwefels.

Nach Berthelot hat der auf verschiedene Weise erhaltene positive, unlösliche Schwefel, nicht gleiche Beständigkeit; am unbeständigsten ist, nach ihm, der unlösliche Schwefel aus rasch gekühltem weichen Schwefel, am beständigsten der bei der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser resultirende. Durch Berührung mit Chlorschwefel oder Bromschwefel, mit Jod, unter Umständen auch mit Salpetersäure, soll ein weniger beständiger positiver unlöslicher Schwefel beständiger werden, und unlöslicher positiver Schwefel soll sich in Berührung mit Alkalien und alkalischen Sulfureten, in löslichen negativen Schwefel verwandeln. Daraus erklärt Berthelot auch, weshalb der Schwefel in unlöslichem positiven Zustande auftritt, wenn er aus Verbindungen, in denen er als negativer Bestandtheil enthalten ist, durch unvollkommene Oxydation abgeschieden wird, z. B. bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch vorhandene Salpetersäure. Er nimmt, nach ihm, im *statu nascendi* den Zustand an, den er in der Verbindung besitzt, die sich aus ihm bei vollständiger Oxydation bildet.

Gegen diese Ansicht von Berthelot ist Cloëz[1]) aufgetreten. Er hat gefunden, dass der Chlorschwefel bei seiner Zersetzung durch Wasser nicht immer unlöslichen Schwefel giebt, sondern nur, wenn die Zersetzung rasch, beim Schütteln mit Wasser erfolgt, während krystallisirter löslicher Schwefel auftritt, wenn die Zersetzung allmälig durch die Feuchtigkeit der Luft erfolgt. Er hat ferner bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs auch unlöslichen Schwefel erhalten, um so mehr, je rascher die Elektrolyse erfolgte. Aus der Verbindung AsO_3S_2 (der Sulfoxyarsensäure) erhielt er, durch Zersetzung des Kalisalzes derselben mit Salzsäure, fast nur unlöslichen Schwefel. Auch das grössere Vereinigungsstreben des unlöslichen Schwefels, im Vergleich mit dem des löslichen Schwefels, von welchem Berthelot spricht, stellt er in Abrede oder schreibt es wenigstens nur dem Zustande feinerer Zertheilung zu. Mag dem sein wie ihm wolle, das scheint festzustehen, dass sich der Schwefel grösstentheils (aber warum nicht sämmtlich?) unlöslich ausscheidet, sobald die Ausscheidung in sauren Flüssigkeiten erfolgt, dass er löslich auftritt, wenn die Ausscheidung aus alkalischen Flüssigkeiten erfolgt. Das *Sulfur praecipitatum* (Schwefelmilch, *Lac Sulfuris*) ist völlig löslich in Schwefelkohlenstoff, wenn bei seiner Bereitung nicht mehr Säure angewandt wird, als zur Zersetzung des Polysulfurets erforderlich ist, bei Anwendung von mehr Säure mischt sich ihm unlöslicher Schwefel aus dem Unterschwefligsäure-Salze bei. Dass man mit dem unlöslichen und löslichen Schwefel dieselben chemischen Verbindungen erhält, mag noch besonders bemerkt werden.

Der lösliche und unlösliche Schwefel sind eben so gewiss zwei allotropische Zustände des Schwefels, sind eben so gewiss zwei Modificationen des Schwefels, wie löslicher und unlöslicher Phosphor verschiedene allotropische Zustände des Phosphors sind. Es scheint zu weit gegangen, wenn man vom prismatischen Schwefel als von einer besondern Modification redet, wie es früher sehr allgemein geschah. Man nannte dann den octaëdri-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 266; Bd. LXXVIII, S. 241; Berthelot dagegen: ebendas. S. 244.

schen Schwefel Alpha-Schwefel und bezeichnete ihn mit S_α; der prismatische Schwefel wurde Beta-Schwefel genannt und erhielt das Zeichen S_β. Die Verschiedenheit ist durch Dimorphie bedingt; beide sind nicht mehr verschieden von einander, als Kalkspath und Aragonit, als rhomboëdrischer (3- und 1axiger) und prismatischer (1- und 1axiger) kohlensaurer Kalk. Prismatische Krystalle des Schwefels entstehen stets, wenn Schwefel bei höherer Temperatur, oder bei raschem Erkalten einer sehr heissen Lösung krystallisirt. So scheiden sich, nach Deville, aus einer fast gesättigten siedenden Lösung von Schwefel in Benzol zwischen 86 bis 75° C. vorzugsweise Prismen aus, die sich wie die Prismen aus geschmolzenem Schwefel verhalten, nämlich schnell undurchsichtig, zu Gruppirungen von Octaëdern werden. Bei niederer Temperatur entstehen nur octaëdrische Krystalle. Zu ganz ähnlichem Resultate führten Versuche, welche Royer[1]) anstellte. Eine bei 158° C. gesättigte Lösung von Schwefel in Terpentinöl, im Wasserbade auf 100° C. erhalten, gab prismatische Krystalle. Wurde gepulverter Schwefel unter Terpentinöl in einem siedenden Kochsalzbade erhitzt, ohne dass Schmelzen desselben stattfand, so verwandelte er sich in einigen Stunden fast vollständig in kleine, glänzende, prismatische Krystalle.

Der durch rasche Abkühlung des sehr heiss geschmolzenen Schwefels resultirende weiche Schwefel, welcher früher als die Modification Gamma-Schwefel (S_γ) ging, ist jedenfalls ein Gemenge, wie sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff zeigt, in welchem er sich, wie wir wissen, nur theilweis löst. Ihm ähnlich, oder gleich, ist der weiche Schwefel aus Chlorschwefel, unterschwefliger Säure u. s. w. Der weiche Antheil dieses weichen Schwefels ist jetzt noch am wenigsten studirt. Der Schwefelkohlenstoff-Auszug aus einem weichen Schwefel, welcher aus Chlorschwefel und unterschwefligsaurem Natron erhalten ist, hinterlässt beim Verdunsten einen tief gelben, dickflüssigen Rückstand, der nach kurzer Zeit erstarrt und sich nun nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff löst. Cloëz meint, dass dieser weiche Schwefel unlöslicher Schwefel im *statu nascendi* sei. Magnus[2]) erhielt aus weichem Schwefel, der durch Eingiessen von heissgeschmolzenem Schwefel in kaltes Wasser dargestellt war, beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff einen Auszug, aus welchem sich beim Verdampfen erst octaëdrischer Schwefel abschied und der dann eine weiche, in Fäden ziehbare Masse hinterliess, die nach völligem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine krümliche, in Schwefelkohlenstoff grösstentheils unlösliche Masse gab. Dieser krümliche Schwefel, wie ihn Magnus nennt, ist gelb, wenn der geschmolzene Schwefel frei war von Fett oder anderen färbenden Substanzen, im andern Falle ist er roth oder dunkel. Er verwandelt sich beim Erwärmen im Wasserbade unter Wärmeentwickelung in löslichen Schwefel (Weber[3]). Ehe man die färbende Wirkung kannte, welche manche Substanzen auf schmelzenden Schwefel ausüben, wurden gefärbte Schwefel oft als besondere Modificationen betrachtet, und die dunkel gefärbten Lösungen solchen Schwefels betrachtete man als Lösungen verschiedener Modificationen[4]). Wie kleine Mengen anderer Stoffe die Beschaffenheit des Schwefels sehr zu ändern vermögen, zeigen die neueren Beobachtungen Dietzenbacher's[5]),

[1]) Comptes rendus T. XLVIII, S. 845. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. LXXII, S. 48. — [3]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. LXX, S. 354. — [4]) Magnus, Journ. f. prakt. Chemie Bd. LXX, S. 215. Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 367; Bd. XCIX, 145. — [5]) Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 644.

welche sich an die Seite 494 mitgetheilten Beobachtungen von Mitscherlich und Magnus anschliessen. Giebt man zu Schwefel, der auf 180° erhitzt ist, ohngefähr $^1/_{400}$ Jod, und giesst man auf eine Glasplatte oder Porzellanplatte aus, so resultirt eine schwarze metallglänzende elastische Masse, die sich sehr gut zu Abdrücken eignet und Stunden, ja Tage lang die Elasticität behält. Sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, der Jod daraus aufnimmt. — Brom macht bei 200° den Schwefel noch weicher, es entsteht eine wachsgelbe Masse, von welcher 70 bis 80 Procent in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Chlor macht bei 240°C. den Schwefel weich, fadenziehend und theilweis unlöslich. Auch Zuckerkohle und Holzkohle, zu $^1/_{1000}$ dem Schwefel zugesetzt, verwandeln denselben bei 270° C. in eine nach dem Erkalten blauschwarze, plastische, theilweis unlösliche Masse, deren Eigenthümlichkeiten bei mehrmaligem Umschmelzen noch stärker hervortreten. Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Terpentinöl und besonders Kampher wirken ähnlich. Auffallend ist die Angabe, dass Oel und Wachs einen in Schwefelkohlenstoff vollständig löslichen weichen Schwefel liefern sollen.

Wenn man Eisenchloridlösung mit möglichst starkem Schwefelwasserstoffwasser rasch vermischt, so zeigt sich bei der dabei erfolgenden Ausscheidung Schwefel vorübergehend eine blaue Färbung (Wöhler, Vogel). Schmilzt man Rhodankalium im Porzellantiegel, so ist die Schmelze bei einer gewissen Temperatur sehr schön blau, nach Noellner[1]) von durch Dissociation ausgeschiedenem Schwefel. Noellner meint, dass dieser blaue Schwefel das Färbende des Ultramarins sein könnne.

Das chemische Vereinigungsstreben zwischen Schwefel und den anderen Elementen ist im Allgemeinen sehr stark und öfters erfolgt die directe Vereinigung unter Feuererscheinung. Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel leicht direct zu Schwefelmetallen; man braucht nur die erhitzten oder geschmolzenen Metalle mit Stangenschwefel zusammen zu bringen. Mengt man feinzertheilte, z. B. gefeilte Metalle, mit gepulvertem Schwefel, so tritt die chemische Vereinigung beim Erhitzen häufig unter lebhaftem Erglühen ein (S. 11). Wird Schwefel in einem kleinen Kolben bis zum Sieden erhitzt und bringt man in den braunen Dampf dünne Blättchen oder dünne Drahtspiralen der Metalle, so erfolgt die Bildung des Schwefelmetalls ebenfalls unter Erglühen. Mit Chlor, Brom, Jod und Phosphor verbindet sich der Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Kohlenstoff bei starker Glühhitze. Dass er sich bei höherer Temperatur mit Sauerstoff zu verbinden vermag, zeigt seine Brennbarkeit in atmosphärischer Luft und in Sauerstoffgas. Es entsteht dabei stets schweflige Säure, ein farbloses Gas, das den bekannten Geruch besitzt, den man als Geruch des brennenden Schwefels bezeichnet. Mit Wasserstoff und Stickstoff tritt der Schwefel nicht direct in Verbindung.

In denjenigen Verbindungen des Schwefels, worin er den elektronegativen Bestandtheil bildet, ist der Schwefel das Analogon vom Sauerstoff, so in den Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Kiesel, Bor, Phosphor. Er vereinigt sich mit diesen Elementen in der Regel in denselben Verhältnissen, in denen der Sauerstoff sich mit ihnen vereinigt,

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 19.

so dass es für jede Sauerstoffverbindung eine entsprechende, correspondirende, Schwefelverbindung giebt; z. B.: Hg_2O und HgO; Hg_2S und HgS — SnO und SnO_2; SnS und SnS_2 — CO_2; CS_2 — BoO_3; BoS_3. Bisweilen giebt aber der Schwefel mehr Verbindungen mit einem Elemente als der Sauerstoff giebt, so z. B. mit den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen.

Wie unter den Sauerstoffverbindungen treten unter den Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel das Substitut für Sauerstoff, also elektronegativ ist, Gegensätze auf, welche sich dadurch charakterisiren, dass sie Verbindungen mit einander eingehen, welche also den Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren entsprechen. Man unterscheidet deshalb, wie diese, so auch Sulfobasen und Sulfosäuren und nennt die, aus deren Vereinigung entstehenden Verbindungen Sulfosalze.

Die Namen der Schwefelverbindungen werden sehr gewöhnlich durch Nebeneinanderstellen der Namen der Elemente gebildet; man sagt Schwefelwasserstoff (HS), Schwefelblei (PbS); Zweifach-Schwefeleisen (FeS_2), Fünffach-Schwefelantimon (SbS_5) u. s. w. Will man aber mit dem Namen den chemischen Charakter ausdrücken, so nennt man die Sulfobasen Sulfurete, die Sulfosäuren Sulfide. Natriumsulfuret, NaS, also Einfach-Schwefelnatrium, ist die dem Natriumoxyd, NaO, dem Natron entsprechende Sulfobase; Antimonsupersulfid, SbS_5, also Fünffach-Schwefelantimon, Antimonquinquiessulfid, ist die mit der Antimonsäure, SbO_5, correspondirende Sulfosäure, die Sulfantimonsäure. Das aus beiden bestehende Sulfosalz würde danach sulfantimonsaures Natriumsulfuret zu nennen sein, analog dem antimonsauren Natron. Man nennt es aber gewöhnlich Natriumsulfantimoniat, was indess dem Worte Natronantimoniat nicht völlig entspricht; es müsste heissen Natriumsulfuretsulfantimoniat (Seite 20, 21 und 59).

Als zutreffend kann man sagen, dass das Sulfuret, die Sulfobase eines Metalls, löslich in Wasser ist, wenn das entsprechende basische Oxyd des Metalles löslich ist. Die Alkalien und Erdalkalien sind bekanntlich lösliche Oxyde, lösliche Sauerstoffbasen, die entsprechenden Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind lösliche Sulfobasen dieser Metalle, und ihre Lösungen reagiren alkalisch wie die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. Die Erden und Erzmetalloxyde sind unlösliche Sauerstoffbasen, die Sulfurete der Erdmetalle und der Erzmetalle sind ebenfalls unlöslich.

Nur mit den Erzmetallen bildet der Sauerstoff Metallsäuren, wie wir wissen, eben so bildet der Schwefel nur mit solchen Metallen Sulfometallsäuren. Sie sind sämmtlich unlöslich in Wasser, können deshalb nicht sauer schmecken und reagiren; ihr saurer, ihr negativer Charakter giebt sich nur dadurch zu erkennen, dass sie sich mit Sulfobasen verbinden. Arsentersulfid (AsS_3) ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in einer Lösung von Ammoniumsulfuret (AmS), indem ein lösliches Sulfosalz entsteht.

Mit keinem einzigen Nichtmetalle giebt bekanntlich der Sauerstoff eine entschiedene Base, eben so wenig thut dies der Schwefel; alle Verbindungen des Schwefels mit den positiveren Nichtmetallen, also alle Verbindungen mit den Nichtmetallen, in denen der Schwefel den negativen Bestandtheil ausmacht, haben, wenn sie beständig sind, den Charakter von Sulfiden, von Sulfosäuren, so Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid) u. s. w. Manche Verbindungen des Schwefels mit

Nichtmetallen werden schon durch Wasser zersetzt, so Schwefelkiesel, Schwefelbor, weshalb ihr chemischer Charakter nicht zu erkennen ist.

Sehr bemerkenswerth ist die Wirkung des Schwefels auf alkalische Basen. Schmilzt man z. B. gepulverten Schwefel mit Aetznatron oder kohlensaurem Natron, so entsteht eine nach dem Erkalten leberbraune Masse, eine sogenannte Schwefelleber und kocht man gepulverten Schwefel mit Natronlauge oder Kalkmilch, so resultirt eine braune Lösung von Schwefelleber. Man glaubte früher, dass in den Schwefellebern der Schwefel mit der Base verbunden sei, redete von Schwefelalkalien, Schwefelkalk u. s. w. Wir wissen jetzt, dass sie Schwefelmetall und Unterschwefligsäure-Salz enthalten. Es verbindet sich nämlich ein Theil des Schwefels mit dem Metalle der Basen, der deplacirte Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern tritt an einen andern Theil Schwefel und oxydirt diesen zu unterschwefliger Säure, welche sich mit der Base vereinigt. Z. B.

$$3NaO \text{ und } 12\,S \text{ geben: } 2\,NaS_5 \text{ und } NaO, S_2O_2.$$

Dass auf 1 Aeq. Unterschwefligsäure-Salz 2 Aeq. Schwefelmetall (hier Fünffach-Schwefelnatrium) entstehen, ist darin begründet, dass die unterschweflige Säure 2 Aeq. Sauerstoff enthält. Diese 2 Aeq. Sauerstoff werden von 2 Aeq. des basischen Oxyds (hier des Natrons) geliefert, es müssen also 2 Aeq. Metall (hier Natrium) zur Bildung von Schwefelmetall disponibel werden. Auch concentrirte Ammoniakflüssigkeit löst in ähnlicher Weise, bei höherer Temperatur, etwas Schwefel auf, färbt sich gelb (siehe Schwefelammonium). Die Wirkung des Schwefels auf die alkalischen Basen ist eine sehr bemerkenswerthe genannt worden, sie ist deshalb bemerkenswerth, weil sie das Muster der Wirkung vieler anderer Nichtmetalle auf Oxyde darstellt, nämlich der Nichtmetalle, welche mit den Metallen der Oxyde Verbindungen eingehen könne. Wir werden z. B. später sehen, dass Chlor, Brom, Jod auf basische Oxyde in ganz ähnlicher Weise wirken.

Es wird von Einigen behauptet, dass der Schwefel beim Kochen mit Wasser das Wasser zersetze, dass sich Schwefelwasserstoff entwickele; die Sache ist indess zweifelhaft [1]).

Das Aequivalent des Schwefels ist von verschiedenen Chemikern und auf sehr verschiedenem Wege ermittelt worden. Alle neueren Ermittelungen haben eine der Zahl 16 ($O = 8$) oder 200 ($O = 100$), so nahe liegende Zahl gegeben, dass man 16 oder 200 für das Aequivalent des Schwefels nehmen darf. Erdmann und Marchand [2]) zersetzten Zinnober (Schwefelquecksilber, HgS) durch Erhitzen mit metallischem Kupfer in einem Apparate, welcher das Auffangen des freiwerdenden Quecksilbers gestattete (HgS und Cu geben CuS und Hg). Als Mittel aus den bestgelungenen Versuchen ergab sich, dass der Zinnober in 100 Theilen aus 86,211 Quecksilber und 13,789 Schwefel besteht. Das Aequivalent des Quecksilbers zu 100 gesetzt, wie es von denselben Chemikern gefunden wurde, berechnet sich das Aequivalent des Schwefels, wenn man den Zinnober als bestehend aus 1 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Schwefel annimmt, zu 15,99, wofür begreiflich die Zahl 16 gesetzt werden kann ($86{,}211 : 13{,}789 = 100 : 15{,}99$).

1) Chem. Centralbl. 1863. S. 513.
2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 396.

— Berzelius, indem er Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff zersetzte ($AgCl$ und HS geben AgS und HCl), kam zu der Zahl 200,75, also 16,06; ($Ag = 1349,7$, $Cl = 443,28$). — Struve zersetzte schwefelsaures Silberoxyd durch Erhitzen in Wasserstoffgas und bestimmte das Gewicht des zurückbleibenden Silbers. Aus sechs Versuchen ergab sich als Mittel das Aequivalent des Schwefels zu 16,001 ($Ag = 108$). Wie man auf diese Weise das Aequivalent des Schwefels zu finden vermag, will ich, für Anfänger, an dem Resultate eines Versuchs zeigen. 8,6465 Grm. schwefelsaures Silberoxyd (AgO, SO_3) gaben 5,9858 Grm. Silber. Es kommen also auf den Sauerstoff des Silberoxyds und die Schwefelsäure 2,6607 Grm. Der Sauerstoff des Silberoxyds beträgt 0,4433 Grm. ($108 : 8 = 5,9858 : 0,4433$), bleiben also für Schwefelsäure 2,2174 Grm. Das Dreifache des Sauerstoffs des Silberoxyds, also 1,3299 Gramm ist Sauerstoff der Schwefelsäure, bleiben also für Schwefel 0,8875 Grm. Auf 5,9858 Grm. Silber sind also in dem Salze 0,8875 Grm. Schwefel enthalten; dies beträgt auf 108 Silber (1 Aeq.) 16,01 Schwefel.

Das specifische Gewicht des Schwefeldampfs ist von Bineau zu 2,218 gefunden worden, von Deville und Troost[1]) zu 2,2 (Atmosph. Luft $= 1$). Jener steigerte die Temperatur bei dem Versuche auf 1000° C., diese wandten die Temperatur von resp. 860° C. und 1140° C. an. Der Dampf wurde also weit über den Siedepunkt des Schwefels (440° C.) erhitzt. Für Wasserstoffgas als Einheit, berechnet sich hieraus das specifische Gewicht des Dampfes zu $\frac{2,2}{0,0691} = 31,8$.

Bei der grossen Aehnlichkeit zwischen Schwefel und Sauerstoff war zu glauben, dass bei beiden Elementen 1 Volumen Dampf gleich sein würde 1 Aequivalent derselben; dies hat sich bestätigt; die specif. Gewichte stehen im Verhältniss der Aequivalentgewichte; $8 : 16 = 1,10563 : 2,21126$. Das aus dem Aequivalente berechnete, das corrigirte specif. Gewicht des Schwefeldampfs is also 2,21126 (Luft $= 1$) oder 32 (Wasserstoffgas $= 1$).

Ausser durch directe Wägung lässt sich das specifische Gewicht des Schwefeldampfs auch aus dem specifischen Gewichte einer gasförmigen Verbindung des Schwefels, nämlich des Schwefelwasserstoffgases, finden. Das specif. Gewicht dieses Gases ist zu 1,1912 ermittelt worden. Da Schwefelwasserstoff (HS) dem Wasser (HO) entspricht, so darf man annehmen, dass Schwefelwasserstoffgas dem Wassergase, dem Wasserdampfe, analog zusammengesetzt sei, dass also 1 Vol. desselben aus 1 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf entstanden sei (Seite 254). Zieht man nun von der Zahl 1,1912, dem Gewichte von 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas, die Zahl 0,0691 ab, das ist das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas, so bleibt 1,1221 für das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf, was für 1 Vol. 2,2442 ist.

Die Betrachtungen, welche S. 253 u. f. über die Zusammensetzung des Wassers angestellt sind, haben völlig Geltung auch für sein Analogon, den Schwefelwasserstoff, und führen zu demselben Resultate, nämlich zur Erhöhung des Aequivalents des Schwefels von 16 auf 32, wenn man, wie es ja geschieht, das Aequivalentgewicht und Atomgewicht des Wasserstoffs $= 1$ setzt und der Volumen-Theorie Genüge leisten will. Giebt man nämlich dem Schwefelwasserstoff die Formel HS, entsprechend HO, und ist $S = 1$

[1]) Pogg. Ann. Bd. CVIII. S. 636 u. 641.

Vol. Schwefeldampf, so ist H = 2 Vol. Wasserstoffgas, da sich 2 Vol. dieses Gases und 1 Vol. Schwefeldampf zu Schwefelwasserstoff vereinigen. Während daher 1 Aeq. Schwefel (S) = 1 Vol. Dampf, ist 1 Aeq. Wasserstoff (H) = 2 Vol. Gas. Man muss dann annehmen, dass 1 Aeq. Wasserstoff aus 2 Volum-Atomen Wasserstoff bestehe, will man die Volum-Theorie befriedigen, ohne das Atomgewicht des Schwefels zu erhöhen. Die Formel HS wird dann zur Volumatom-Formel: $^{v}H_2S$, in welcher ^{v}H, also 1 Volum-Atom Wasserstoff, = 0,5 Wasserstoff. Soll aber 1 Volum-Atom Wasserstoff = 1 sein, so muss das Atomgewicht des Schwefels auf 32 erhöht werden; die Formel für Schwefelwasserstoff wird dann H_2S, sie ist Aequivalentformel und Atomformel und entspricht der Formel $H_2\Theta$ für Wasser, in welchem aus gleichem Grunde das Atom Sauerstoff = 16 gesetzt wird. Der Schwefel gehört dann wie der Sauerstoff zu den zweiatomigen, zweiwerthigen, bivalenten, diaffinen Elementen (Seite 219 und 441).

Die älteren Bestimmungen des specifischen Gewichts des Schwefeldampfs, von Dumas u. Mitscherlich, hatten für dasselbe die Zahlen 6,6 und 6,9 ergeben, welche, wie man sieht, dreimal so gross sind, als die von Bineau, Deville und Troost neuerlichst gefundene Zahl 2,2. Man musste deshalb früher annehmen, das Aequivalent des Schwefels werde von $^1/_3$ Vol. Dampf gebildet, das Aequivalentvolumen des Schwefeldampfs sei $^1/_3$, das des Sauerstoffgases = 1 gesetzt, denn eine Reduction des Aequivalents auf $^1/_3$ von 16 erschien ganz unstatthaft, hätte jede Analogie zwischen den Sauerstoff- und den Schwefel-Verbindungen zerstört. Da nun bei dem Schwefel, wie bei dem Sauerstoff, das Aequivalent dem Atome gleich galt, so gab die Dampfdichte des Schwefels einen Grund mehr ab, zu sagen, dass die Atome in Gasgestalt nicht gleichen Raum erfüllen, oder, was dasselbe, dass gleiche Volumina der Elemente in Gasgestalt nicht dieselbe Anzahl von Atomen enthalten. Aber aus dem specifischen Gewichte des Schwefelwasserstoffgases berechnete sich, wie vorhin gezeigt, die Zahl 2,2 für das specifische Gewicht des Schwefeldampfes. Man hielt deshalb die durch directe Wägung gefundene Dampfdichte, als man von allotropischen Zuständen des Schwefels zu reden anfing, für die Dichte des Schwefels in einem solchen Zustande, gewöhnlich für die Dichte des sogenannten zähen oder weichen Schwefels, den man als S_γ bezeichnete (S. 499). Unterstützt wurde die Ansicht, dass es noch einen andern Schwefeldampf gebe, dadurch, dass der Schwefel beim Erhitzen zu verdampfen beginnt, noch ehe er vollständig geschmolzen ist, wobei sich ein eigenthümlicher Geruch zeigt, und dass sich in der Wölbung einer Retorte, worin man Schwefel bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt, kleine Tropfen ansetzen. Frankenheim beobachtete ausserdem in schmelzendem Schwefel die Entstehung grosser Blasen eines farblosen Dampfes, der vollständig wieder verdichtet wurde. Es war die, wenn ich nicht irre, zuerst von Cahours an dem Essigsäurehydrat gemachte Erfahrung, dass die Bestimmungen der Dampfdichten stets ein zu hohes Resultat ergeben, wenn man sie nicht weit genug entfernt von dem Verdichtungspunkte, dem Siedepunkte der Flüssigkeiten, ausführt, welche veranlasste, die Dichte des Schwefeldampfs bei weit höherer Temperatur zu ermitteln, als bei den Versuchen von Dumas und Mitscherlich angewandt worden war. Dabei wurde dann, wie gesagt, die Dichte so gefunden, wie sie sich aus dem Schwefelwasserstoff berechnet und wie sie der Volum-Theorie entspricht.

Ob nun die von Dumas und Mitscherlich bei weniger hoher Temperatur gefundene Dichte nur zufällig das Dreifache von der bei hoher Temperatur gefundenen Dichte ist, oder ob wirklich dies Verhältniss stattfindet, bleibt vorläufig dahingestellt. Bildet der Schwefel in einem allotropischen Zustande einen Dampf von dreimal so hohem specifischen Gewichte, als in einem andern dieser Zustände, so erscheint die Allotropie in dem begründet, was man bei zusammengesetzten flüchtigen Körpern Polymerie nennt. Es wäre dann möglich, dass der Schwefel in einem noch andern Zustande Dampf von der Dichte 4,4 gäbe (siehe auch S. 440).

Die Verwendung des Schwefels ist eine höchst ausgedehnte und äusserst manchfache. Geschmolzener Schwefel wird zu Abgüssen, zu Abformungen und Formen verwandt. Mit Eisenoxyd zusammengeschmolzen giebt er einen Kitt für Telegraphen-Isolirkapseln; mit Sand oder Glaspulver eine sehr feste Masse, die widerstandsfähig gegen Säuren ist und die man als Material für Schwefelsäurekammern empfohlen hat (Zeiodelith); mit Quarzmehl und Farbesubstanzen gefärbte Massen, die, nach Schaffgotsch, zu Stockknöpfen, Brochen, zu Petschaften u. s. w. verwendbar sind; z. B.: 25 Schwefel, 15 Quarzmehl, 4 Zinnober oder Chromoxyd; ferner: 14 Schwefel, 7 Braunstein, 5 Smalte, 2 Zinnober (chokoladebraun, metallglänzend). Durch Vermischen der gefärbten Massen lassen sich marmorirte Massen darstellen; man schmilzt z. B. gleiche Theile Schwefel und Zinnober zusammen, streut die gepulverte Masse auf und giesst die grüne Masse darüber. — Das Bestäuben des Weinstocks mit Schwefelblumen oder feingemahlenen Schwefel hat sich als ein Mittel gegen das *Oidium Tuckeri*, einen Pilz, der die Traubenkrankheit veranlasst, bewährt und wird auch in ähnlichen Fällen erfolgreich sein. — Schwefelblumen, Eisenfeilspähne, Salmiak und Wasser geben den Eisenkitt; z. B. 100 Eisenfeile 3, 5, 10, 20 Schwefelblumen (je nachdem die Feilspähne weniger fein oder feiner sind), 3 bis 5 Salmiak. — Wegen seiner Leichtentzündlichkeit dient er, um die Verbrennung auf andere, weniger leicht entzündliche Körper zu übertragen (Schwefelfäden, Schwefelhölzer, Zündhölzer). — Brennender Schwefel wird zum Bleichen (Schwefeln) von Wolle, Seide, Strohhüten Korbmacherwaaren, zum Beseitigen von Rothweinflecken benutzt; man setzt die zu bleichenden Gegenstände, angefeuchtet, in Behältern oder Kammern der beim Verbrennen des Schwefels entstehenden schwefligen Säure aus. — Werden Schwefelfäden, oder mit Schwefel getränkte Läppchen, in Weinfässern abgebrannt, so kommt schweflige Säure in die Fässer und schützt den darauf gefüllten Wein, der natürlich etwas von dem Gase absorbirt, vor Gährung (Weineinschlag). — Brennender Schwefel ist auch feuerlöschend; hält man eine genügende Menge brennender Schwefelfäden unter einen brennenden Schornstein, so erstickt er in diesem das Feuer, theils weil er der zuströmenden Luft den Sauerstoff entzieht, theils weil die schweflige Säure die Luft verdrängt. Die Masse der Bucher'schen Feuerlöschdosen (nach Heeren: 66 Salpeter, 30 Schwefel, 4 Kohle) wirkt ebenfalls durch die bei der Verbrennung entstehende schweflige Säure. — Eine der bedeutendsten Verwendungen ist zu Schiesspulver; auch in Feuerwerksmischungen und Zündmassen geht er vielfach ein. — Er ist das Material für die Bereitung vieler Schwefelverbindungen, so des Zinnobers, der Schwefelleber, des Ultramarins, des Schwefelkohlenstoffs, des Chlor-

schwefels, der Schwefligsäure- und Unterschwefligsäure-Salze, ganz besonders aber der Schwefelsäure, zu deren Darstellung sehr bedeutende Mengen des Schwefels dienen. — Wird Kautschuk mit Schwefel geknetet oder mit gewissen Schwefelverbindungen (z. B. Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff) behandelt, so wird es vulcanisirt. — Auch als Heilmittel dient der Schwefel, theils als äusserliches (Schwefelsalbe), theils als innerliches (Schwefelblumen; *Sulfur praecipitatum*).

Ob man Rohschwefel benutzen kann, oder den reineren Stangenschwefel anwenden muss, oder Schwefelblumen, ergiebt sich leicht aus dem Zwecke. Man wird sich des billigern Rohschwefels bedienen, in allen Fällen, wo dessen geringer Gehalt an erdigen Substanzen ohne Belang ist, so z. B. bei dem Verbrennen des Schwefels zu schwefliger Säure. Der Grad der Reinheit des Rohschwefels giebt sich beim Verbrennen zu erkennen; je weniger Rückstand dabei bleibt, desto reiner ist der Schwefel. Für die Verwendung zum Schiesspulver und ähnlichen Mischungen ist gereinigter Schwefel unerlässlich. Schwefelblumen sind ein Luxusartikel, man nimmt sie, um das Pulverisiren des Stangenschwefels zu umgehen. Sie stehen dem gepulverten, gemahlenen Schwefel darin nach, dass ihnen von ihrer Bereitung her stets etwas Schwefelsäure anhängt, von welcher sie durch Anrühren mit Wasser und Auswaschen zu befreien sind. Sie heissen dann gewaschene Schwefelblumen (*Flores Sulfuris loti*) und dürfen Lackmuspapier nicht mehr röthen. Im Allgemeinen giebt sich die Reinheit des Schwefels durch eine hellgelbe Farbe zu erkennen. Von beigemengtem Selen, das in natürlichem Schwefel bisweilen vorkommt, zieht sich die Farbe ins Orangegelbe. Beigemengtes Schwefelarsen macht die Farbe satter gelb. Sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit, oder besser eine Lösung von kohlensaurem Ammon, nimmt aus reinem gepulverten Schwefel und Schwefelblumen nichts auf, ist Schwefelarsen vorhanden, so wird dies gelöst und bleibt beim Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit als gelber Rückstand im Porzellanschälchen zurück. Der Rückstand ist dann näher zu untersuchen (siehe Ermittlung des Arsens, auch bei Schwefelsäure).

Verbindungen des Schwefels.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Nicht weniger als sieben Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff sind jetzt gekannt; sie haben alle den Charakter von Säuren. Die ältest bekannten Säuren des Schwefels sind die Schwefelsäure, SO_3, und die schweflige Säure SO_2. Zu diesen kamen später die Unterschwefelsäure, S_2O_5, und die unterschweflige Säure, S_2O_2. Als dann in neuerer Zeit die Säuren S_3O_5, S_4O_5 und S_5O_5 entdeckt wurden, reichte die übliche Benennungsweise nicht mehr zu. Berzelius schaffte Rath; er nannte die Säuren des Schwefels im Allgemeinen Thionsäuren, vom griechischen Worte ϑεῖον, Schwefel. Den beiden Säuren des Schwefels, welche 1 Aeq. Schwefel enthalten, der Schwefelsäure (SO_3) und schwefligen Säure (SO_2) gab er die Namen Monothionsäure und monothionige Säure; den Säuren mit 2 Aeq. Schwefel, der Unterschwefelsäure (S_2O_5) und unterschwefligen Säure

(S_2O_2) die Namen Dithionsäure und dithionige Säure; den Säuren S_3O_5 und S_4O_5 die Namen Trithionsäure und Tetrathionsäure, woraus für die letztentdeckte Säure: S_5O_5, der Name Pentathionsäure folgte. Man hat indess den älteren Säuren die älteren Namen gelassen, die von Berzelius empfohlene Nomenclatur nur auf die neueren angewandt. Die Oxydationsreihe des Schwefels ist also:

Schwefelsäure . . .	SO_3	16 Schwefel	24 Sauerstoff
Unterschwefelsäure .	S_2O_5	32 „	40 „
Schweflige Säure . .	SO_2	16 „	16 „
Unterschweflige Säure	S_2O_2	32 „	16 „
Trithionsäure . . .	S_3O_5	48 „	40 „
Tetrathionsäure . .	S_4O_5	64 „	40 „
Pentathionsäure . .	S_5O_5	80 „	40 „

Beachtet man, dass die drei neueren Säuren des Schwefels sämmtlich 5 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente enthalten und dass durch ihre Namen die Zahl der Aequivalente Schwefel im Aequivalente ausgedrückt wird, so ist man im Stande, aus dem Namen stets die Zusammensetzung abzuleiten. Alle drei Säuren zusammen pflegt man wohl Polythionsäuren zu nennen; der Name wird indess auch wohl auf die Unterschwefelsäure und unterschweflige Säure ausgedehnt, weil diese ebenfalls im Aequivalente mehr als 1 Aeq. Schwefel enthalten. Am meisten Anrecht auf die neuere Benennungsweise hat von den älteren Säuren die Unterschwefelsäure, weil sie 5 Aeq. Sauerstoff enthält. In Frankreich bricht sich jetzt die angegebene Benennung der Polythionsäuren Bahn, während man die Säuren früher *Acide hyposulfuriquesulfuré*, *bisulfuré* u. s. w. nannte, also einfach-, zweifach-, dreifachgeschwefelte Unterschwefelsäure.

Nur eine der Säuren des Schwefels, die schweflige Säure, kann durch directe Vereinigung von Schwefel und Sauerstoff erhalten werden, die übrigen lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Schweflige Säure, Monothionige Säure. Wasserfrei. Formel: SO_2; Aequivalent: 32 oder 100. Formel auch: $S\Theta_2$ oder $\overset{''}{S}\Theta \} \Theta$ (Schwefligsäureanhydrid); Aeq. 64. — In 100: Schwefel 50, Sauerstoff 50. — Schwefligsäurehydrat: HO, SO_2, oder $H_2S\Theta_3$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$ (schweflige Säure).

Die schweflige Säure, das Schwefligsäureanhydrid, ist ein farbloses Gas von dem erstickenden Geruche des brennenden Schwefels und in Wasser ziemlich viel löslich.

Auffallende Eigenschaften und Wirkungen des Dunstes von brennendem Schwefel sind so lange gekannt wie der Schwefel selbst. Die älteren Chemiker hielten die schweflige Säure für Schwefelsäure, erst Stahl unterschied sie von dieser als eine eigenthümliche, phlogistonreichere Säure. Pristley fing 1775 das Schwefligsäuregas über Quecksilber auf und Lavoisier erkannte seine Natur, nahm die schweflige Säure für eine Säure des Schwefels, die ärmer an Sauerstoff ist, als die Schwefelsäure.

Das natürliche Vorkommen der schwefligen Säure beschränkt sich darauf, dass sie aus manchen vulcanischen Heerden in beträchtlicher Menge ausgestossen wird.

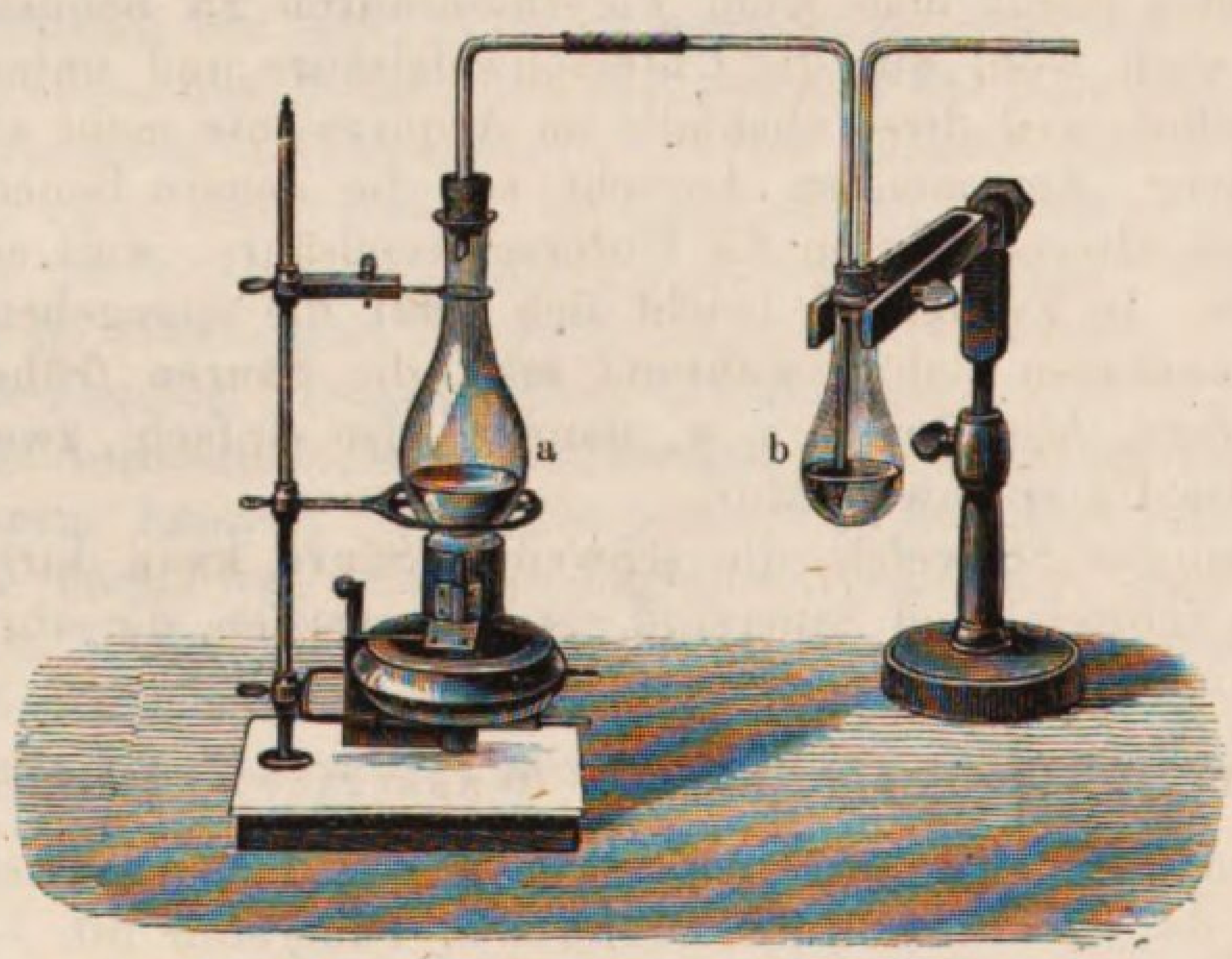
Schweflige Säure entsteht auf manchfache Weise und zwar meistens, entweder durch Verbrennen und Oxydation von Schwefel oder durch Desoxydation von Schwefelsäure. Sie tritt aber auch als Zersetzungsproduct der Schwefelsäure beim Glühen mancher Schwefelsäure-Salze und als Zersetzungsproduct anderer Säuren des Schwefels auf, so der unterschwefligen Säure.

Bei der Darstellung des Schwefligsäuregases entscheidet über das zu befolgende Verfahren, ob es erforderlich ist, das Gas vollkommen rein, völlig frei von jedem anderen Gase zu erhalten, oder ob die Beimengung eines anderen Gases ohne Belang ist, wie in den meisten Fällen.

Man erhält reines Schwefligsäuregas durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer oder Quecksilber. Die Metalle werden auf Kosten eines Antheils Sauerstoff der Schwefelsäure oxydirt, es entstehen schwefelsaure Metalloxyde und schweflige Säure, z. B.:

$$Cu \text{ und } 2(HO, SO_3) \text{ geben: } CuO, SO_3 \text{ und } SO_2 \text{ und } 2HO.$$

Fig. 135.



Der in Fig. 135 abgebildete Apparat kann zur Darstellung des Gases auf diesem Wege dienen. Man übergiesst in dem Kolben Kupfer, in Gestalt von dünnem Blech oder Drehspähnen, mit concentrirter englischer Schwefelsäure und befestigt ihn über der Lampe, wie ersichtlich, nach aufgesetztem Korke mit Ableitungsrohre. Es ist zweckmässig, ein Drahtnetz unterzulegen (Seite 152). In den kleinen Kolben, welcher als Waschflasche dient und statt dessen begreiflich auch eine kleine Woulff'sche Flasche dienen kann (siehe Fig. 84, Seite 315), bringt man ein wenig einer Lösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz). Bei hinreichendem Erhitzen des Entwickelungskolbens entweicht Schwefligsäuregas in einem stetigen Strome und giebt in der Zwischenflasche die etwa mitgerissene oder verdampfte Schwefelsäure und einen Theil des übergehenden Wassers ab. Muss das Gas völlig frei von Schwefelsäure und auch trocken sein, so lässt man es noch durch eine Röhre gehen, welche schwefelsaures Kali in Stücken enthält, und schliesslich eine Trockenröhre (Chlorcalciumröhre) passiren. Das Schwefelsäure-Salz hält die Schwefelsäure zurück, weil es sich mit derselben zu saurem Salze verbindet. Ueber Wasser kann das Gas nicht aufgefangen werden; man muss Quecksilber dazu anwenden; es wird zu bedeutend vom Wasser absorbirt.

Sehr rein wird Schwefligsäuregas auch erhalten durch Erhitzen von Schwefel und Kupferoxyd:

$$2\,CuO \text{ und } 2\,S \text{ geben: } Cu_2S \text{ und } SO_2.$$

Man giebt ein Gemenge von 3 Thln. Kupferoxyd und 1 Thl. gepulvertem Schwefel in eine strengflüssige, hinten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet obenauf eine Lage reines Kupferoxyd und erhitzt die Röhre in dem bekannten kastenförmigen Ofen (Seite 127), nachdem man in derselben ein Gasleitungsrohr, auch, wenn das Gas trocken sein soll, vor diesem eine Chlorcalciumröhre, mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt hat. Zuerst wird nur der Theil der Röhre mit glühenden Kohlen umgeben, welcher das reine Kupferoxyd enthält; wenn dieses glüht, schreitet man mit dem Erhitzen nach hinten zu fort. Auch eine Retorte kann zum Erhitzen des Gemenges dienen (S. 316, Fig. 85, ohne die Waschflasche), aber man ist dann nicht so sicher, dass nicht ein Theil des Schwefels unverändert verdampft.

Wird Braunstein, also Mangansuperoxyd, auf gleiche Weise mit Schwefel erhitzt, so resultirt ebenfalls Schwefligsäuregas. Bei Anwendung von 4 Thln. Schwefel und $5^1/_2$ Thln. Braunstein bleibt Schwefelmangan zurück, das sich zum Entwickeln von Schwefelwasserstoffgas benutzen lässt, bei Anwendung von 1 Thl. Schwefel auf $5^1/_2$ Thle. Braunstein ist der Rückstand Manganoxydul:

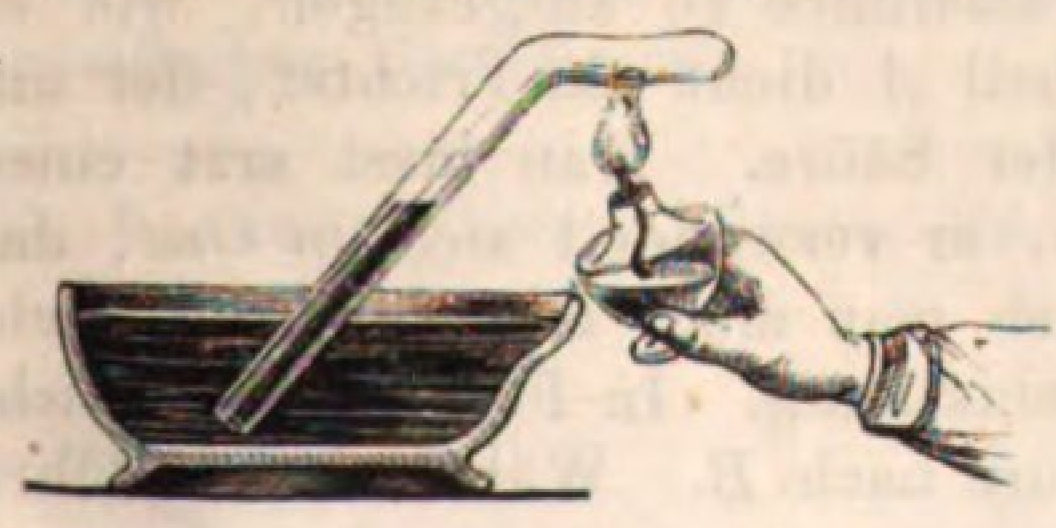
1. MnO_2 und $2\,S$ geben: MnS und SO_2.
2. $2\,MnO_2$ und S geben: MnO und SO_2.

Das auf diese Weise bereitete Gas kann Sauerstoffgas und Kohlensäuregas beigemengt enthalten.

Wie schon oben gesagt, ist das Schwefligsäuregas farblos und hat es den bekannten stechenden Geruch des brennenden Schwefels. Es lässt sich nicht einathmen, wirkt erstickend; selbst in geringer Menge der Luft beigemengt, erregt es heftigen Husten, wie man häufig am brennenden Schwefel zu beobachten Gelegenheit hat. Dass es beim Verbrennen von Schwefel in Luft oder Sauerstoffgas unter allen Umständen entsteht, beweist, dass es selbst nicht brennbar ist, dass es nicht direct höher oxydirt werden kann. Es hält aber auch, wie das Kohlensäuregas, den Sauerstoff so innig gebunden, dass brennbare Körper darin nicht brennen können. Nur in hoher Temperatur entziehen ihm Körper, welche ein grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff haben, den Sauerstoff, so Wasserstoff, Kalium, Kohle. Dass es, für sich erhitzt, eine hohe Temperatur ertragen kann, ohne zersetzt zu werden, zeigt schon seine Entstehung in hoher Temperatur, z. B. beim Verbrennen des Schwefels.

Das specif. Gewicht des Schwefligsäuregases ist von Gay-Lussac 2,255, von Berzelius 2,247 gefunden worden. Sauerstoffgas, wenn darin Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, ändert das Volumen nicht, wie man mittelst des in Fig. 136 abgebildeten Apparates erkenenn kann. Man bringt trocknes Sauerstoffgas über Quecksilber in die gekrümmte Röhre und dann in

Fig. 136.



die Krümmung ein Stück Schwefel. Beim Erhitzen des Schwefels verbrennt derselbe zu Schwefligsäuregas und nach dem Erkalten zeigt sich weder eine Vergrösserung des Volumens des Gases, noch eine auffallende Verminderung (siehe unten). 1 Vol. Schwefligsäuregas muss danach 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten.

Zieht man daher von	1 Vol. Schwefligsäuregas . .	2,2470
ab	1 Vol. Sauerstoffgas . . .	1,1056
	so bleibt	1,1414

für Schwefeldampf. Diese Zahl ist nahezu das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf; 1 Vol. Schwefligsäuregas entsteht daher aus der Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Sauerstoffgas; es findet Verdichtung statt in dem Volumenverhältnisse 3 : 2. Das berechnete specif. Gewicht des Schwefligsäuregases ist hiernach 2,2112, nämlich:

$^1/_2$ Vol. Schwefeldampf . .	1,1056
1 Vol. Sauerstoffgas . . .	1,1056
1 Vol. Schwefligsäuregas .	2,2112.

Die Ursache, weshalb das gefundene specifische Gewicht 2,247 so beträchtlich das berechnete an Grösse übersteigt, liegt darin, dass das Schwefligsäuregas, wie alle coërcibelen, zu Flüssigkeit verdichtbaren Gase, in der Nähe des Verdichtungspunktes dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr völlig gehorcht, dass sein Volumen in der Nähe dieses Punktes, für denselben Druck um einen grösseren Betrag vermindert wird, als das der atmosphärischen Luft und der anderen nicht coërcibelen Gase. Aus diesem Grunde zeigt sich auch eine geringe Verminderung des Volumens, wenn Schwefel in Sauerstoffgas verbrennt; das entstandene Schwefligsäuregas wird durch den Atmosphärendruck stärker zusammengedrückt, als es das Sauerstoffgas wurde. Der Ausdehnungscöfficient des Schwefligsäuregases weicht ebenfalls von dem der Luft ab; er ist nach Regnault zwischen 0° und 100° C. 0,3845, nach Magnus 0,3856; der der Luft ist bekanntlich 0,3665 (S. 322).

Das Schwefligsäuregas lässt sich, wie das Untersalpetrigsäuregas, schon durch mässige Kälte allein, ohne Anwendung von Druck, verdichten. Zur Verdichtung kleinerer Mengen kann eine U-förmige Röhre dienen, welche von einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz, oder Glaubersalz und Salzsäure, umgeben ist (S. 436). Um grössere Mengen zu verdichten, lässt man das Gas in einen kleinen Glaskolben treten, der in der Kältemischung steht. Das Gas muss rein, frei von fremden Gasen und ausgetrocknet sein; man entwickelt es am besten aus Schwefelsäure mittelst Quecksilber oder Kupfer, und lässt es über schwefelsaures Kali und Chlorcalcium gehen (siehe oben).

Fig. 137.



Um das verflüssigte Gas, die flüssige schweflige Säure, aufzubewahren, wird eine starke Glasröhre so ausgezogen, wie es Fig. 137 zeigt. Der obere Theil *A* dient als Trichter, der untere Theil *B* zur Aufnahme der Säure. Man lässt erst einen Tropfen der Säure in *B* fallen, er verwandelt sich in Gas, das die Luft verdrängt; dann giesst man mehr Säure in den Trichter und stellt *B* in eine Kältemischung. In Folge der Verdichtung des Gases fliesst die Säure nach *B*. Während die Röhre

noch in der Kältemischung steht, schmilzt man sie bei *a* mit dem Löthrohre ab und zu.

Die flüssige schweflige Säure, das flüssige Anhydrid der schwefligen Säure, ist eine farblose, dünn flüssige Flüssigkeit von 1,4911 specif. Gewicht bei — 20° C. (Pierre). Sie siedet unter gewöhnlichem Luftdruck, nach Faraday bei — 10° C., nach Pierre bei — 8° C., nach Bunsen bei — 10,5° C. Oberhalb dieser Temperatur kann sie daher nur durch den Druck, welchen ihr Dampf in geschlossenen Gefässen auf sie selbst ausübt, theilweise im flüssigen Zustande verharren, die Gefässe (Glasröhren oder Flaschen), in denen sie aufbewahrt werden soll, müssen deshalb stark sein. Nach Bunsen beträgt die Spannkraft ihres Dampfes bei 0° C. ohngefähr 2 Atmosphären, bei 10° C. über 3 Atmosphären und bei 20° C. gegen 6 Atmosphären. Faraday fand die Spannkraft bei 0° C. 1½ At., bei 9° 2 At., bei 17,8° C. 2¾ At. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft die flüssige Säure äusserst rasch und in Folge davon erniedrigt sich die Temperatur sehr bedeutend. Deshalb erhält sich der noch nicht verdunstete Antheil einige Zeit flüssig. Ein Weingeistthermometer, dessen Kugel mit Baumwolle umwickelt ist, fällt auf — 57° C., wenn man es bei + 10° C. mit der flüssigen Säure benetzt, und unter der Glocke der Luftpumpe fällt es sogar auf — 68° C. Chlorgas, Ammoniakgas, Cyangas, welche man durch eine Kugelröhre leitet, deren mit Baumwolle umwickelte Kugel auf gleiche Weise durch flüssige schweflige Säure abgekühlt wird, verdichten sich in derselben zu Flüssigkeit.

Giesst man die flüssige Säure in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über 0° beträgt, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich in dem Wasser auf und noch ein anderer Theil sinkt, als schwerer ölartiger Körper, zu Boden. Wird sie in diesem Zustande unter dem Wasser mit einem starren Körper berührt, z. B. mit einem Glasstabe, so geräth sie ins Kochen und das Wasser erstarrt an der Oberfläche oder selbst durch seine ganze Masse hindurch (siehe unten). Wird die flüssige Säure unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampft, so erkaltet der zurückbleibende Antheil bis zum Festwerden (Bussy). Mitchell brachte die flüssige Säure bei — 80° C. zum Erstarren dadurch, dass er das Gefäss mit derselben in ein Gemenge von starrer Kohlensäure und Aether stellte; Faraday fand den Erstarrungspunkt bei — 76,1° C. liegend [1]).

Die Lösung des Schwefligsäuregases in Wasser, durch Einleiten des gewaschenen Gases in Wasser erhalten, wird schweflige Säure genannt. Sie kann als die Lösung des Hydrats HO, SO_2 betrachtet werden. Nach Schönfeld nehmen 100 Vol. Wasser bei 0° C. 68,8 Vol. des Gases auf, bei 5° 59,8 Vol., bei 10° 51,4 Vol., bei 15° 43,5 Vol., bei 20° C. 36,2 Vol. Weingeist löst das Gas noch reichlicher. Nach Anthon ist das höchste specifische Gewicht, welches die wässrige Säure bei 15° C. erhalten kann, 1,046. Er giebt die folgende Tabelle über den Gehalt bei verschiedenen specifischen Gewichten.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 155.

Specif. Gewicht.	Gehalt in Procenten.	Specif. Gewicht.	Gehalt in Procenten.
1,046	9,54	1,020	4,77
1,036	8,59	1,016	3,82
1,031	7,63	1,013	2,86
1,027	6,68	1,009	1,90
1,023	5,72	1,005	0,95

Wenn man ein Gemenge von Schwefligsäuregas und anderen Gasen, welche von Wasser in nur unbedeutender Menge absorbirt werden, durch Wasser leitet, so wird begreiflich von diesem das Schwefligsäuregas zurückgehalten und die anderen Gase gehen durch das Wasser hindurch. Deshalb können für die Bereitung der wässrigen schwefligen Säure, der Lösung der Säure in Wasser, Methoden zur Darstellung des Schwefligsäuregases angewandt werden, bei denen das Gas nicht frei von anderen Gasen resultirt, und diese liefern das Gas weit billiger.

Man entwickelt z. B. das Schwefligsäuregas aus Schwefelsäure mittelst Kohle, giebt in einen Kolben concentrirte englische Schwefelsäure, setzt derselben so viel grobes Kohlenpulver hinzu, dass eine dünnbreiige Masse entsteht, und erhitzt den Kolben über einem Drahtnetze oder in einer Sandcapelle. Das auftretende Gas leitet man, um es von anhängender Schwefelsäure zu reinigen, durch eine Waschflasche, worin sich eine Lösung von schwefelsaurem Natron befindet, dann lässt man es in das Absorptionswasser treten. Die Kohle bewirkt eine gleiche Zersetzung der Schwefelsäure wie die Metalle, sie entzieht der Säure Sauerstoff, wird zu Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, welche sich, neben einer geringen Menge Kohlenwasserstoffgas, die gleichzeitig entsteht, dem Schwefligsäuregase beimengen. Da nun von dem Wasser das Schwefligsäuregas so gut wie allein aufgenommen wird, so ist die Beimengung der anderen Gase gleichgültig. Am wohlfeilsten wird das Schwefligsäuregas für unsern Zweck durch Verbrennen von Schwefel erhalten. Man lässt das von brennendem Schwefel abziehende Gemenge von Schwefligsäuregas und Stickstoffgas über Wasser gehen, das sich in einem flachen, überdeckten Behälter befindet, oder bringt es auf sonst geeignete Weise, z. B. durch ein Rührwerk mit Wasser zusammen (siehe schwefligsaures Natron).

Leitet man Schwefligsäuregas in Wasser, das durch Einstellen in Schnee oder Eis erkältet ist, oder erkältet man eine gesättigte Lösung des Gases, so entsteht eine blättrig-krystallinische Masse, eine Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, welche sich durch Pressen zwischen hinreichend kaltem Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit befreien lässt. Es mag bemerkt werden, dass die Krystallisation oft erst beim Schütteln eintritt. De la Rive fand in den Krystallen 20 Proc. Säure, Döpping 21 bis 23 Proc., Pierre [1]) 28 Proc., und giebt die Formel $SO_2 + 9aq$. Die

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 228.

neueste Untersuchung derselben ist von Schönfeld [1]), sie hat 18,58 Proc. Säure ergeben, was der Formel $SO_2 + 15$ aq. entspricht, welche 19,1 Proc. Säure fordert. Die Krystalle gehen unter dem Namen „Hydrat der schwefligen Säure", den sie nicht verdienen, weil es kein entsprechendes Salz giebt. Bildet das Schwefligsäureanhydrid beim Zusammentreffen mit Wasser ein Hydrat, so sind sie das wasserhaltige Hydrat, die Verbindung des Hydrats mit Krystallwasser: $HO, SO_2 + 14$ aq. [2]), oder: $H_2S\Theta_3 + 14\,H_2\Theta$. Bei 4° C. schmelzen die Krystalle unter Ausgabe von Schwefligsäuregas. Wenn man feuchtes Schwefligsäuregas durch stark erkältete Röhren gehen lässt, so entstehen die Krystalle ebenfalls, und in geringer Menge auch beim Verdampfen des flüssigen Anhydrids an der Luft. Die eisartige Masse, welche beim Zusammenbringen des flüssigen Anhydrids mit Wasser sich bildet, wird wesentlich auch aus diesen Krystallen bestehen.

Die schweflige Saure wirkt äusserst kräftig desoxydirend, entzieht den Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten, den Sauerstoff völlig oder theilweis, indem sie sich, mit seltenen Ausnahmen, in Schwefelsäure verwandelt. Sie wird deshalb als Desoxydationsmittel vielfach benutzt. Sie scheidet Jod aus Jodsäure in wässriger Lösung ab [($5\,SO_2$ und JO_5 und 5 HO geben: $5\,(HO, SO_3)$ und J], Selen aus seleniger Säure ($2\,SO_2$ und SeO_2 und 2 HO geben: $2\,(HO, SO_3)$ und Se), und auf gleiche Weise Tellur aus telluriger Säure. — Sie entfärbt die rothe Lösung des übermangansauren Kalis unter Abscheidung von Manganoxyd oder Bildung von Manganoxydulsalz, desoxydirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydulsalzen, Arsensäure zu arseniger Säure. — Ihre desoxydirende Wirkung erstreckt sich auch auf Salpetersäure; es entsteht aus dieser Untersalpetersäure, oder, bei Gegenwart von hinreichendem Wasser, das zersetzend auf Untersalpetersäure wirkt, Stickstoffoxyd (siehe englische Schwefelsäure). — Aus den Lösungen der Salze derjenigen Metalloxyde, welche den Sauerstoff leicht abgeben, fällt sie die Metalle, so aus Lösungen von Silberoxydsalzen und Quecksilberoxydsalzen (beim Erwärmen). — Mit braunem Bleisuperoxyd giebt sie weisses schwefelsaures Bleioxyd (PbO_2 und SO_2 geben: PbO, SO_3); lässt man trocknes Schwefligsäuregas auf das trockne, auf nassem Wege bereitete Superoxyd einwirken, so erfolgt die Umwandlung unter Erglühen. Um dies zu zeigen, füllt man entweder einen Cylinder mit dem trocknen Gase und wirft das Superoxyd in denselben, oder man leitet das Gas durch eine Kugelröhre, worin sich das Superoxyd befindet.

So gross aber hiernach die Neigung der schwefligen Säure ist, sich auf Kosten des Sauerstoffs von Sauerstoffverbindungen in Schwefelsäure zu verwandeln, so gering ist ihre Neigung, direct freien Sauerstoff aufzunehmen. Dies ergiebt sich, wie oben gesagt, schon daraus, dass bei dem Verbrennen des Schwefels niemals Schwefelsäure entsteht. Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas verbinden sich trocken gar nicht ohne weiteres, lässt man aber ein Gemenge der beiden Gase oder ein Gemenge von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft durch eine erhitzte Röhre gehen,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 22.

[2]) Döpping war durch einen Rechnenfehler zu der Formel HO, SO_2 gekommen, welche man deshalb in manchen Lehrbüchern angegeben findet.

worin sich Platinschwamm befindet, so entsteht wasserfreie Schwefelsäure; ein sehr interessantes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkung des Platins (siehe wasserfreie Schwefelsäure).

Bei Gegenwart von Wasser nimmt die schweflige Säure allmälig Sauerstoff aus der Luft auf, wird sie zu Schwefelsäure. Aus diesem Grunde ist die Darstellung einer völlig schwefelsäurefreien wässrigen Lösung von schwefliger Säure sehr schwierig und enthält die in lufthaltigen oder in schlecht verstopften Gefässen aufbewahrte wässrige Säure stets Schwefelsäure. Muss die wässrige schweflige Säure durchaus frei von Schwefelsäure sein, so ist es erforderlich, ausgekochtes und in verschlossenen Gefässen erkaltetes Wasser zu deren Darstellung zu verwenden, die Absorptionsflasche mit dem Wasser ganz zu füllen, und das fertige Präparat in völlig gefüllten, gut verstopften Flaschen aufzubewahren.

Bemerkenswerth ist die Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Chlor bei Gegenwart von Wasser. Es entstehen nämlich, unter Zersetzung von Wasser, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure (SO_2 und Cl und 2 HO geben: HO, SO_3 und HO). Die Zersetzung des Wassers ist die Folge, sowohl der Neigung des Chlors, sich mit Wasserstoff zu verbinden, als auch der Neigung der schwefligen Säure, sich mit Sauerstoff zu vereinigen. Auch das lose gebundene Chlor in manchen Chloriden unterstützt auf diese Weise die Neigung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure zu werden; aus den Lösungen mancher Chloride scheidet aus diesem Grunde schweflige Säure das Metall ab, z. B. aus der Lösung von Goldchlorid (3 SO_2 und $AuCl_3$ und 6 HO geben: 3 (HO, SO_3) und 3 HCl und Au). Man kann deshalb sagen, die schweflige Säure wirke nicht allein desoxydirend, sondern auch dechlorirend. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid scheidet schweflige Säure weisses Quecksilberchlorür ab, indem die Hälfte des Chlors des Chlorids weggeht (SO_2 und 2 HgCl und 2 HO geben HO, SO_3 und Hg_2Cl und HCl); auf vermehrten Zusatz von schwefliger Säure und beim Erwärmen wird dann auch dem Chlorür das Chlor entzogen, metallisches Quecksilber ausgeschieden (SO_2 und Hg_2Cl und 2 HO geben: HO, SO_3 und HCl und 2 Hg). In äusserst verdünnten Lösungen der schwefligen Säure wird auch durch Jod die Säure in Schwefelsäure verwandelt, auf dieselbe Weise wie durch Chlor.

Die Sauerstoffsäuren des Chlors wirken auf wässrige schweflige Säure wie Chlor und Sauerstoff, das heisst, es wird die schweflige Säure theils unmittelbar durch deren Sauerstoff, theils mittelbar in Folge von Wasserzersetzung durch das Chlor, in Schwefelsäure verwandelt. Aus unterchloriger Säure (ClO) und schwefliger Säure entstehen also Schwefelsäure und Salzsäure [2 SO_2 und ClO und 3 HO geben: 2 (HO, SO_3) und HCl].

Wenn man Metalle, die nicht zu den sehr edlen gehören, mit Sauerstoffsäuren behandelt, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, das heisst, wenn man solche Metalle auf Lösungen von Säurehydraten einwirken lässt, so werden bekanntlich die Metalle oxydirt, und meistens entsteht ein Metalloxydsalz. Den Sauerstoff zur Oxydation der Metalle liefert entweder die Säure oder das Wasser giebt ihn her. Bei der Einwirkung von Zink oder Eisen auf verdünnte Schwefelsäure z. B. entstehen schwefelsaures Zinkoxyd oder schwefelsaures Eisenoxydul unter Entwicklung von Wasserstoffgas, das von dem Wasser herrührt, dessen Sauerstoff zur Oxydation der Metalle verwandt wurde. Ganz anders, nicht so einfach, ist die Wirkung

der Metalle auf wässrige schweflige Säure, in Folge davon, dass der Wasserstoff *in statu nascendi* auf die schweflige Säure wirkt, die Bildung von Schwefelwasserstoff veranlasst (SO_2 und 3 H geben: 2 HO und HS), welcher dann, wenn er nicht durch das entstandene Metallsalz zersetzt wird, durch Einwirkung auf die schweflige Säure die Entstehung von Polythionsäuren des Schwefels herbeiführt. Giesst man z. B. auf Zinn oder Cadmium wässrige schweflige Säure, so erfolgt im ersten Augenblicke die Bildung von schwefligsaurem Metalloxyd unter Wasserzersetzung (Cd und SO_2 und HO geben CdO, SO_2 und H). Aber der Wasserstoff entweicht nicht, sondern er wirkt *in statu nascendi* auf die noch vorhandene schweflige Säure, giebt damit, wie vorhin gesagt, Wasser und Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff zersetzt sich ferner sogleich mit dem Metalloxyde des entstandenen Metallsalzes, es entstehen Schwefelmetall und Wasser (HS und CdO geben CdS und HO). Das Endresultat der Einwirkung von Zinn oder Cadmium auf schweflige Säure ist daher schwefligsaures Metalloxyd und Schwefelmetall. — Noch weit verwickelter ist der Vorgang, wenn, anstatt der genannten Metalle, Zink (oder Eisen) genommen wird, dessen Schwefelmetall in sauren Flüssigkeiten nicht bestehen, also auch nicht entstehen kann. Auch hier wird anfangs, in gewöhnlicher Weise, unter Wasserzersetzung, schwefligsaures Zinkoxyd gebildet, und auch hier entsteht durch Einwirkung des Wasserstoffs auf die schweflige Säure Schwefelwasserstoff. Da dieser aber von dem Zinkoxyde nicht weggenommen wird, so wirkt er auf die schweflige Säure, bildet damit Pentathionsäure und Wasser (5 HS und 10 SO_2 geben: 3 S_5O_5 und 5 HO). Die Pentathionsäure bleibt so lange unzersetzt, bis die freie schweflige Säure fast vollständig verschwunden ist, dann aber zerfällt sie in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, welcher letztere *in statu nascendi* das schwefligsaure Zinkoxyd in unterschwefligsaures Zinkoxyd verwandeln kann. Das Endresultat ist also schwefligsaures, unterschwefligsaures und schwefelsaures Zinkoxyd (Risler-Bennet [1]). Es ändert am Resultate nichts, wenn man annimmt, dass Schwefelwasserstoff und schweflige Säure nicht so, wie angegeben, aufeinander wirken, sondern nach der Gleichung: 5 HS und 5 SO_2 $=$ S_5O_5 und 5 HO und 5 S; der bei der Bildung der Pentathionsäure sich ausscheidende Schwefel kann dann schon die Entstehung von Unterschwefligsäure-Salz veranlassen, wie es früher Fordos und Gélis annahmen, ehe die Pentathionsäure bekannt war, als man noch glaubte, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zersetzten sich wechselseitig zu Wasser und Schwefel (SO_2 und 2 HS $=$ 2 HO und 3 S).

Eine sehr interessante und für die Technik höchst wichtige Wirkung der schwefligen Säure ist ihre entfärbende, ihre bleichende Wirkung auf manche organische Farbstoffe und gefärbte organische Substanzen. Macht man Wasser durch etwas Indigolösung blau, und giebt man dann wässrige schweflige Säure hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit allmälig. Eine rothe Rose wird durch Schwefligsäuregas farblos. Die unreine weisse Farbe der rohen Seide und Wolle wird durch schweflige Säure rein weiss.

Chlor, das bekannte Bleichmittel für Baumwolle und Leinen, das ist für die Pflanzenfaser, kann nicht zum Bleichen der Seide und Wolle, der thierischen Faser, benutzt werden, weil es diese nicht entfärbt, sondern gelb

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 470. Siehe auch Koene. Ebend. Bd. L, S. 245.

färbt, wie überhaupt viele stickstoffhaltige organische Substanzen. Für Seide und Wolle ist deshalb schweflige Säure das Bleichmittel und aus gleichem Grunde auch für Federn, Badeschwämme, Strohgeflechte, Korbmacherarbeiten.

Soll die schweflige Säure bleichend wirken, so muss eine hinreichende Menge Wasser vorhanden sein, dies ist unerlässliche Bedingung.

Die Art und Weise, wie sie bleichend wirkt, ist noch nicht klar; eben so wenig wissen wir den Grund, weshalb sie auf manche Farbstoffe gar nicht, oder doch nur farbenändernd, nicht bleichend wirkt. Sie wirkt z. B. nicht auf gelbe Farbestoffe und auch nicht auf den grünen Farbestoff der Blätter. Einige Farbestoffe werden durch die schweflige Säure vollständig zerstört, so der rothe Farbestoff der rothen Rübe (*Beta vulgaris*), des Garten-Fuchsschwanz (*Amaranthus caudatus*) u. s. w., sie wirkt dann wahrscheinlich desoxydirend. Mit anderen Farbestoffen scheint sie Verbindungen einzugehen, aus denen die Farbestoffe wieder frei gemacht werden können. Eine durch schweflige Säure entfärbte Rose erhält die Farbe wieder, wenn man sie in verdünnte Schwefelsäure taucht. Austrocknen und Erwärmen bringt dann ebenfalls die Farbe wieder zum Vorschein; die farblose Verbindung kann also nur bei Vorhandensein von Wasser bestehen und das Erwärmen treibt die schweflige Säure aus. Gebleichte Blüthen erhalten über Chlorcalcium die Farbe wieder und setzt man eine gebleichte Rose der Einwirkung von siedendheissem Wasserdampfe aus, so röthet sie sich sogleich, aber beim Erkalten wird sie wieder farblos. Auch durch Einwirkung manchfach verschiedener, zum Theil sehr indifferenter Körper, wie Aether, ätherischer Oele, Benzol u. a., lassen sich die gebleichten Farben oft wieder herstellen [1]).

Eine andere, nicht minder interessante und wichtige Wirkung der schwefligen Säure ist ihre conservirende Wirkung auf organische Substanzen. Sie hemmt und verhindert die Processe, welche man gemeinschaftlich mit den Namen Gährungen umfasst, so die Weingährung, Essiggährung, Fäulniss. Wahrscheinlich beruht diese Wirkung darauf, dass sie die Organismen oder die Keime, die Eier der Organismen tödtet, von denen diese Processe ausgehen (Seite 37).

Aus dem Vorstehenden ergeben sich zum Theil die manchfach verschiedenen Anwendungen der schwefligen Säure und mehrere derselben sind schon bei dem Schwefel (Seite 505) angeführt, da die Wirkungen des sogenannten Schwefelns, der Operation, bei welcher man Gegenstände in eine Atmosphäre bringt, worin Schwefel verbrannt wird, von der schwefligen Säure herrühren, die bei dem Verbrennen des Schwefels sich bildet. Die schweflige Säure soll entweder conservirend wirken oder bleichend. In manchen Fällen wird das Schwefeln zweckmässiger durch Einlegen der Gegenstände in eine Lösung der schwefligen Säure ersetzt.

Man schwefelt, wie a. a. O. gesagt ist, Weinfässer, um den in dieselben zu bringenden Wein haltbar zu machen; man schwefelt Hopfen, comprimirte Gemüse zu demselben Zwecke. Auch thierische Stoffe werden geschwefelt oder in eine Lösung von schwefliger Säure gelegt, um sie vor

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 300. Heldt, Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 20; Auszug aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1860, 3. bis 5. Lieferung.

Fäulniss zu schützen, und zu Flüssigkeiten, die dem Verderben unterworfen sind, giebt man etwas von der Lösung der schwefligen Säure. So conservirt man Därme, aus denen Darmsaiten fabricirt werden sollen, Leimlösung, Stärkezuckerlösung u. s. w. — Das Bleichen der Seide und Wolle, der Federn, des Strohs (zu Strohhüten) der Korbmacherwaaren u. s. w. geschieht ebenfalls meistens durch wiederholtes Schwefeln, also dadurch, dass man sie angefeuchtet in Kammern oder Kästen aufhängt, oder aufstellt, in denen Schwefel wiederholt verbrannt wird. Es leuchtet ein, dass in den angefeuchteten zu bleichenden Stoffen, eine Lösung von schwefliger Säure entsteht, dass also streng genommen durch eine solche Lösung gebleicht wird. Bei Einwirkung von Luft auf eine Lösung von schwefliger Säure entsteht aber Schwefelsäure, die gebleichten Stoffe enthalten deshalb Schwefelsäure, trocknen sie, so macht die letztere die Stoffe mürbe. Dem Schwefeln muss deshalb stets das sorgfältigste Auswaschen mit Wasser folgen, wenn zulässig, mit verdünnter Sodalösung oder mit Seifenwasser. — In Frankreich wird die schweflige Säure oft gegen Hautkrankheiten angewandt, indem man den Körper der Kranken, oder einen Theil des Körpers, in Kästen einer Atmosphäre von brennendem Schwefel aussetzt. — Der Chemiker benutzt die desoxydirende Wirkung der schwefligen Säure zur Abscheidung von Selen, Tellur, überhaupt zu Desoxydationen und sie ist ihm das Material für die Bereitung der Polythionsäuren. — Die durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Kiesen erzeugte schweflige Säure wird in den Schwefelsäurefabriken in ganz ausserordentlicher Menge zur Gewinnung der sogenannten englischen Schwefelsäure verwandt.

Die Salze, welche die schweflige Säure mit den Basen bildet, sind theils neutrale, theils zweifach saure. Nach Muspratt, der sich, neben Rammelsberg, vorzüglich mit ihrer Untersuchung befasst hat, gleichen dieselben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung meistens den Kohlensäure-Salzen [1]). Giebt man der schwefligen Säure die Formel SO_2, so ist sie eine einbasische Säure, ihre neutralen Salze entsprechen dann, wasserfrei, der Formel RO, SO_2, in welcher RO ein beliebiges basisches Oxyd von dieser allgemeinen Formel bedeutet; die zweifach sauren Salze sind dann: $RO, SO_2 + HO, SO_2$, Verbindungen von neutralem Salze und dem noch nicht dargestellten Hydrate der Säure. Nimmt man die Säure für zweibasisch, so wird die Formel: S_2O_4; die Salze sind dann $2\,RO, S_2O_4$ (neutrale) und $RO.HO, S_2O_4$ (saure). Schreibt man die Formel für die schweflige Säure HSO_3 (einbasisch) oder $H_2S_2O_6$ oder $H_2S\Theta_3$ (zweibasisch), das heisst, hält man das, was man bislang für die Hydrate der Säuren nahm, für die Säuren, so ist in den Salzen der Wasserstoff der Säure durch ein Salzradical (Metall u. s. w.) vertreten. $Na_2S\Theta_3$ ist dann z. B. neutrales schwefligsaures Natron, $NaHS\Theta_3$ ist saures schwefligsaures Natron. Der Formel $Na_2S\Theta_3$ entspricht nach der sogenannten Typentheorie die Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta \\ Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$; das Salz ist dann eine Verbindung vom multipeln Typus Wasser: $\left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, zwei

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 259; Bd. LXIV, S. 240; Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 245.

Atome Wasserstoff des Typus sind durch ein Atom des bivalenten Schwefligsäureradicals $S\Theta$ vertreten, das man wohl Thionyl nennt, die anderen beiden Atome Wasserstoff sind durch zwei Atome Natrium vertreten. Das saure Salz erhält dann die Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O \\ H.Na\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Die Formel für die noch nicht dargestellte Säure ist: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta} \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$; die Formel für das Anhydrid (wasserfreie Säure) ist: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta} \\ \overset{''}{S\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ oder $\overset{''}{S\Theta}\}\Theta$ (siehe Seite 367).

Im Vergleich mit anderen Säuren ist die schweflige Säure eine schwache Säure; ihre Salze werden durch die meisten anderen Säuren zerlegt. Sie zersetzt indess die Kohlensäure-Salze, deshalb können ihre Salze durch Einwirkung der Säure auf Kohlensäure-Salze der Basen dargestellt werden und schadet es nicht, wenn das dazu dienende Schwefligsäuregas Kohlensäuregas enthält. Leitet man z. B. Schwefligsäuregas, das durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle gewonnen ist (Seite 511), in eine Lösung von kohlensaurem Natron, so entsteht eine Lösung von schwefligsaurem Natron und Kohlensäure entweicht. Auch das Vorhandensein von Stickstoffgas neben dem Schwefligsäuregase ist begreiflich für dessen Verwendung zur Bereitung von Schwefligsäure-Salzen ebenso gleichgültig, wie zur Bereitung einer Lösung der Säure (Seite 512); die durch Verbrennen von Schwefel erhaltene Säure dient deshalb auch zur billigsten Darstellung der Salze. Lässt man z. B. das von brennendem Schwefel abziehende Gas, über gelöschten Kalk streichen, der in einer Kammer dünn ausgebreitet ist, so resultirt schwefligsaurer Kalk, und leitet man das Gas über eine Lösung von kohlensauren Natron, die sich in einer flachen Pfanne befindet, so wird eine Lösung von schwefligsauren Natron erhalten (siehe dies).

Von den Schwefligsäure-Salzen sind namentlich die Alkalisalze leicht löslich; durch Wechselzersetzung derselben mit löslichen Salzen anderer Basen werden die unlöslichen oder schwerlöslichen Salze der Säure erhalten. An der Luft ändern sich die Schwefligsäure-Salze, im feuchten Zustande oder in Lösung, allmälig in Schwefelsäure-Salze um; auch Salpetersäure und besonders Chlor, bei Vorhandensein von Wasser, bewirken diese Umwandlung.

Zur Erkennung und Bestimmung der schwefligen Säure. — Der charakteristische Geruch giebt im Allgemeinen das Mittel ab, die Säure zu erkennen und zu unterscheiden, auch in Salzen, da sie aus diesen durch Schwefelsäure und überhaupt durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wird. Sie kann nicht minder durch verschiedene Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen sind, dem ein wenig jodsaures Kali zugesetzt wurde, werden durch schweflige Säure gebläut, indem die Säure aus der Jodsäure Jod frei macht (Persoz [1]). — Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen, welche durch Einhalten in chlorhaltige Luft schwach gebläut sind, werden durch schweflige Säure entfärbt, eben so mit Guajactinctur bestrichene Pa-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 408.

pierstreifen, die man durch eine chlorhaltige Atmosphäre schwach gebläut hat (Schönbein [1]). — Wird Zinnchlorür in Salzsäure gelöst und zu der Lösung schweflige Säure oder ein Schwefligsäure-Salz gegeben, so tritt Schwefelwasserstoffgas auf, das durch den Geruch oder durch die Wirkung auf Papier, das man mit Bleizuckerlösung getränkt hat, leicht zu erkennen ist (Wackenroder). Mischt man der Lösung ein wenig Kupfervitriollösung zu, so zeigt sich das Auftreten von Schwefelwasserstoff durch Bildung von Schwefelkupfer (Heintz [2]). — Entwickelt man aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink Wasserstoffgas und giebt man schweflige Säure, oder ein Salz dieser Säure, in das Entwicklungsgefäss, so entsteht ebenfalls Schwefelwasserstoff, der sich dem Wasserstoffgase beimengt. Leitet man das Gas in eine ammoniakalisch gemachte verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium, so färbt sich diese prächtig purpurfarben. — Wird Zinkvitriollösung mit sehr wenig Nitroprussidnatrium vermischt und zu dieser Flüssigkeit die Lösung eines Schwefligsäure-Salzes gegeben, so kommt eine rothe oder rosenrothe Färbung zum Vorschein, wenn die Menge des Salzes nicht gar zu gering ist. Zeigt sich die Färbung nicht deutlich, so wird sie durch Zusatz von etwas Blutlaugensalz hervorgerufen und bei nicht sehr kleinen Mengen entsteht ein prachtvoll purpurrother Niederschlag. Die zu prüfenden Lösungen müssen neutral sein; sind sie sauer, so tilgt man die Säure durch zweifach kohlensaures Natron, von welchem ein Ueberschuss nicht schadet; sind sie alkalisch, so säuert man sie mit Essigsäure an und nimmt die saure Reaction mit zweifach kohlensaurem Natron weg. Unlösliche Salze werden zuvor in Säure gelöst (Bödecker [3]). — In Schwefelwasserstoffwasser entsteht durch schweflige Säure, oder angesäuerte Lösungen von Schwefligsäure-Salzen, eine Ausscheidung von Schwefel. — Chlorbarium bringt in Lösungen von Schwefligsäure-Salzen einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt hervor, der durch Zusatz von Salzsäure gelöst wird. Fast immer bleibt aber eine Trübung von schwefelsaurem Baryt zurück, weil die Schwefligsäure-Salze selten völlig frei sind von Schwefelsäure-Salzen.

Bei der Prüfung auf das Vorhandensein von Schwefligsäure-Salzen hat man sich vor einer Verwechslung derselben mit Unterschwefligsäure-Salzen zu hüten, deren Säure, wenn sie durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt wird, in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, also dann die Reactionen der schwefligen Säure giebt. Die Ausscheidung von Schwefel unter den angegebenen Umständen kennzeichnet aber diese Salze schon hinlänglich. Bei der von Bödecker gefundenen Reaction schadet die Gegenwart von Unterschwefligsäure-Salzen nicht; diese geben die Reaction nicht.

Hat man zu ermitteln, ob ein Gas Schwefligsäuregas enthält oder nicht, so leitet man es durch eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natron oder schüttelt es mit dieser, und prüft die Lösung nach Bödecker oder auf andere Weise.

Die Menge des in einem Gasgemische enthaltenen Schwefligsäuregases lässt sich dadurch finden, dass man es durch Braunstein wegnimmt und die Volumenverminderung bestimmt. Man bringt in das, in einer

[1]) Pogg. Ann. Bd LXX, S. 88. — [2]) Pogg. Ann. Bd. LXVI, S. 160. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 193.

Maassröhre über Quecksilber befindliche Gas, eine Kugel von Braunstein, die an einem Platindrahte befestigt ist. Um eine geeignete Kugel zu erhalten wird reiner (mit verdünnter Salpetersäure ausgezogener) Braunstein zu einem feinen Pulver geschlämmt, dies mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei befeuchtet und dieser in eine mit Oel ausgeriebene Kugelform gebracht, in welche ein, an dem Ende korkzieherförmig gewundener Platindraht gesteckt ist. (Seite 239 und 349). Durch Trocknen auf einer nicht zu heissen Stelle resultirt so eine feste Braunsteinkugel, welche sich leicht aus der Form nehmen lässt. Die Kugel wird dann wiederholt mit syrupdicker Phosphorsäurelösung befeuchtet, bis zu dem Grade, dass sie noch hinlängliche Festigkeit behält, um durch das Quecksilber in die Maassröhre eingeführt zu werden (Bunsen). Nach Persoz kann auch mit jodsaurem Kali gemengter Stärkekleister, mit welchem man einen Glasstab bestrichen hat, zur Entfernung der Säure benutzt werden; Gay-Lussac wendet auf dieselbe Weise fein gepulverten Braunstein an.

Die quantitative Bestimmung der Säure in den Salzen wird dadurch bewerkstelligt, dass man die Salze in Wasser löst, oder in Wasser einrührt und durch Einleiten von Chlorgas die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, welche dann durch Chlorbarium als schwefelsaurer Baryt gefällt wird. 1 Aeq. schwefelsaurer Baryt zeigt 1 Aeq. schweflige Säure an. — Sehr kleine Mengen von schwefliger Säure können durch Titriren mit Jodlösung von bestimmtem Wirkungswerthe bestimmt werden. Man giebt zu der Flüssigkeit ein wenig Stärkekleister (Stärkelösung) und lässt von der Jodlösung einfliessen, bis eingetretene Bläuung der Flüssigkeit das Ende der Reaction anzeigt (SO_2 und J und 2 HO geben HO, SO_3 und HJ). Nur wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 0,05 Procent schweflige Säure enthält, verläuft aber die Reaction wie angegeben. Das zur Verdünnung der Flüssigkeit zu verwendende Wasser muss luftfrei, ausgekocht sein. Salze der schwefligen Säure werden in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst.

Schwefelsäure. — Wasserfreie Säure, Anhydrid, Formel: SO_3; (einbasische Säure) Aequivalent: 40 oder 500. — In 100: Schwefel 40, Sauerstoff 60. — Als zweibasische Säure, Formel: S_2O_6 oder $S\Theta_3$ oder $\left.\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ \prime\prime\\ \overset{}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Schwefelsäurehydrat, Formel: HO, SO_3; Aeq.: 49 oder 612,5. — In 100: Schwefelsäure 84,6, Wasser 18,4. Als zweibasische Säure: 2 HO, S_2O_6 oder $H_2S\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Schwefelsäure); Aeq.: 98.

Schwefelsäurehydrat kommt in einigen vulcanischen Gewässern Südamerikas vor. Das Wasser des *Rio Vinagre* enthält $^1/_{10}$ Procent und führt, nach Boussingault, täglich über 38000 Kilogramm der Säure mit sich fort. Eine heisse Quelle, welche vom *Paramo de Ruiz*, einem Vulcan Neu-Granadas, stammt, enthält nach Lewy $^1/_4$ Procent Schwefelsäure. Sehr verbreitet und in bedeutender Menge finden sich einige Schwefelsäure-Salze, so namentlich der schwefelsaure Kalk (Gyps). — Bestimmte

Vorschriften zur Bereitung der Schwefelsäure wurden zuerst im funfzehnten Jahrhunderte gegeben.

Die wasserfreie Schwefelsäure, das Schwefelsäureanhydrid, ist eine farblose, faserig krystallinische Masse, welche schon unterhalb des Siedepunkts das Wasser verdampft. Das Hydrat der Schwefelsäure: HO, SO_3, ist eine höchst saure, ätzende Flüssigkeit, von 1,842 specif. Gewicht, deren Siedepunkt über 300° C. liegt. Weder jene noch dieses sind Handelsartikel. Die in den Handel kommende Schwefelsäure ist zweierlei Art; die eine Art geht unter dem Namen rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Schwefelsäure, Vitriolöl, die andere unter dem Namen englische Schwefelsäure. Die erste ist das Hydrat, gemengt mit wasserfreier Säure, die zweite ist das Hydrat, gemengt mit einigen Procenten Wasser. Die englische Schwefelsäure wird fabrikmässig in ganz ausserordentlicher Menge dargestellt, also in entsprechender Menge verbraucht, der Verbrauch an rauchender Schwefelsäure ist weit geringer. In dem Folgenden soll zunächst die Bereitung dieser beiden Arten von Schwefelsäure betrachtet, später dann die Bereitung der wasserfreien Säure und des Hydrats besprochen werden.

Rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl. — Wie manche Kohlensäure-Salze, z. B. der kohlensaure Kalk und das kohlensaure Bleioxyd, in hoher Temperatur die Säure entlassen, so entlassen auch manche Schwefelsäure-Salze in hoher Temperatur die Säure. Ein solches Schwefelsäure-Salz ist das schwefelsaure Eisenoxyd; erhitzt man das entwässerte Salz in einer gut beschlagenen Retorte hinreichend stark, nämlich bis zum Glühen der Retorte, so geht wasserfreie Schwefelsäure über und verdichtet sich in der vorgelegten trocknen Vorlage; der Rückstand ist Eisenoxyd. Ist das Salz nicht völlig entwässert, so resultirt ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Säure, das ist rauchende Schwefelsäure.

Aus schwefelsaurem Eisenoxyd stammt nun die rauchende Schwefelsäure des Handels her. In früherer Zeit wurde ausschliesslich Eisenvitriol benutzt, daher der Name Vitriolöl. Der Eisenvitriol ist krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul; erhitzt man denselben, fast entwässert, auf angegebene Weise in einer Retorte, so wird zunächst der Rückhalt an Wasser ausgetrieben und in der Vorlage verdichtet, dann wird das Eisenoxydul des Salzes durch Sauerstoff aus der Schwefelsäure des Salzes in Eisenoxyd verwandelt, und in Folge davon entweicht schweflige Säure. Zu dieser Oxydation des Eisenoxyds liefert die Hälfte der Schwefelsäure des Salzes den Sauerstoff, die andere Hälfte bleibt an das entstandene Eisenoxyd gebunden:

$$\begin{matrix} FeO, SO_3 \\ FeO, SO_3 \end{matrix} \text{ geben: } Fe_2O_3, SO_3 \text{ und } SO_2$$

Bei gesteigerter Hitze entlässt schliesslich das schwefelsaure Eisenoxyd die Schwefelsäure, diese wird von dem anfangs in der Vorlage verdichteten Wasser aufgenommen, es entsteht das Vitriolöl:

$$Fe_2O_3, SO_3 \text{ giebt } Fe_2O_3 \text{ und } SO_3.$$

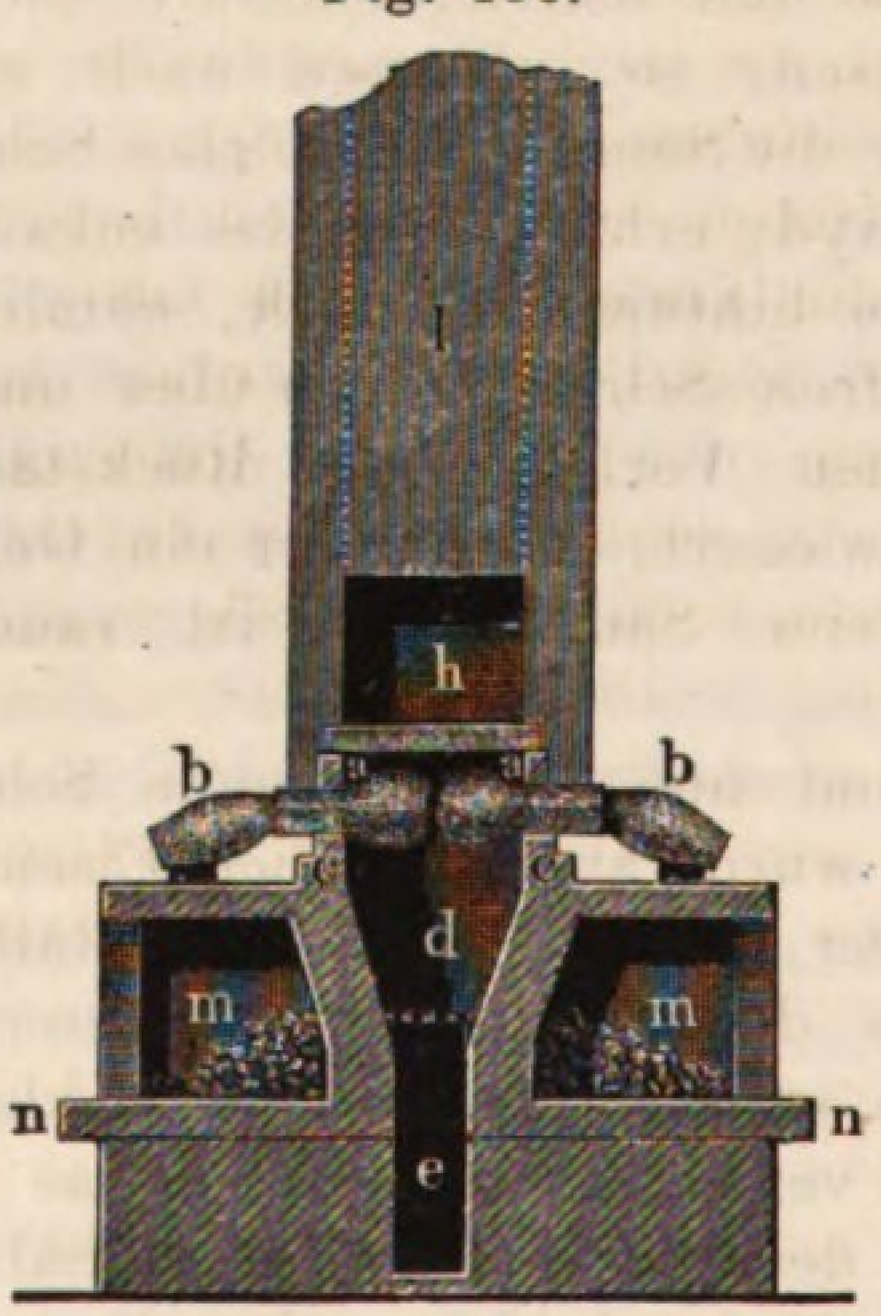
Man gewinnt daher aus reinem Eisenvitriol nur die Hälfte der Schwefelsäure, welche darin enthalten ist, die andere Hälfte zerfällt in

Sauerstoff und schweflige Säure. Es leuchtet ein, dass die Ausbeute an Schwefelsäure sich in dem Maasse erhöhen muss, als vor der Destillation des Vitriols das Eisenoxydulsalz darin zu Eisenoxydsalz umgewandelt wurde. Diese Umwandlung erfolgt durch den Sauerstoff der Luft, wenn das Salz bei hinreichend hoher Temperatur calcinirt wird, aber es bleibt immer noch eine beträchtliche Menge Oxydulsalz übrig.

Bei der Fabrikation des Eisenvitriols aus Schwefelkies bildet sich durch Einwirkung der Luft, neben schwefelsaurem Eisenoxydul zugleich schwefelsaures Eisenoxyd, und diese Bildung von Oxydsalz setzt sich beim Stehen und Verdampfen der Lauge fort. Da das Oxydsalz nicht krystallisirt, so bleibt der Antheil, welcher sich nicht als basisches Salz ausscheidet, in der Lauge zurück, aus welcher das Oxydulsalz, der Eisenvitriol, krystallisirt ist. Aus dieser eingedampften Mutterlauge und den Ablagerungen von basischem Oxydsalze, bereitet man nun in den Vitriolbrennereien (Vitriolölfabriken) vorzugsweise das Vitriolöl. Selbstverständlich enthält die Mutterlauge auch noch Eisenvitriol, und oft kommt schwefelsaure Thonerde darin vor, die nichts nützt, da sie beim Glühen zwar alle Schwefelsäure entlässt, aber zerlegt in schweflige Säure und Sauerstoff.

Die Destillation des trocknen Rückstandes, welcher durch Eindampfen der Mutterlauge und vorsichtiges Calciniren erhalten ist, wird in den Vitriolbrennereien, wie es Fig. 138 zeigt, aus röhrenartigen Retorten *a* aus feuerfester Thonmasse (Schmelztiegelmasse) bewerkstelligt und das Destillat wird in Vorlagen *b* von derselben Masse aufgefangen. Die Vorlagen treten mit ihrer Mündung in die Mündung der Retorte, damit nichts von dem Lutum aus Thon in die Säure fallen kann. Die Retorten liegen in zwei Reihen so neben einander, dass sie mit der Hinterwand gegen einander stossen; sie sind mit den Hälsen eingemauert. Bei neueren Oefen werden auch wohl zwei bis drei Reihen übereinander gelegt. *d* ist der Feuerraum, welcher hinten in den Schornstein mündet. *m* ist ein hohler Raum neben der Feuerung, er dient zum Austrocknen und Calciniren der Salzmasse für die Destillation.

Fig. 138.



Jede Retorte erhält etwa $2^1/_2$ Pfund der calcinirten Masse, die man mittelst einer kleinen Blechschaufel einträgt. Ist die Masse nicht trocken genug, so lässt man beim Beginn der Destillation die Wasserdämpfe so weit erforderlich aus den Retorten entweichen, ehe man die Vorlagen anlegt; bei Anwendung von ganz trockner Substanz giebt man, im Gegentheil, einige Loth Wasser in die Vorlagen. Die Destillation dauert 24 bis 36 Stunden, zuletzt bei der stärksten Hitze, welche die Retorten ertragen können. Man nimmt dann die Vorlagen ab, zieht den Rückstand mittelst eines Kratzeisens aus den Retorten, beschickt diese sogleich wieder und legt die Vorlagen wieder vor, und zwar ohne sie

von der Säure entleert zu haben, wenn nicht das Destillat von drei Füllungen der Retorten in dieselben gekommen ist. Die Ausbeute an Vitriolöl beträgt 45 bis 50 Procent des Salzes, woraus hervorgeht, dass der grösste Theil desselben Eisenoxydsalz sein muss. Der Rückstand, ein unreines rothes Eisenoxyd, heisst *Caput mortuum*, *Colcothar Vitrioli*, und wird als ordinäre rothe Anstrichfarbe (Englischroth), auch zum Poliren benutzt. Bei Nordhausen am Harze befanden sich früher fast ausschliesslich die Vitriolölbrennereien; daher der Name Nordhäuser Vitriolöl, Nordhäuser Schwefelsäure. Jetzt hat der Harz keine derartige Anstalt mehr [1]), es kommt die rauchende Säure vorzüglich aus Böhmen (Radnitz, Hermsdorf).

Wegen des grossen Unterschiedes im Preise des rauchenden Vitriolöls und der englischen Schwefelsäure — der Preis der letzteren ist weit niedriger — bereiten die Vitriolölfabrikanten jetzt bisweilen das rauchende Vitriolöl mit Hülfe der englischen Schwefelsäure. Sie geben nämlich englische Schwefelsäure in die Vorlagen und destilliren wasserfreie Schwefelsäure aus sehr getrocknetem Vitriol in dieselbe. Begreiflich finden sich dann im Vitriolöl alle die Verunreinigungen, welche in der englischen Schwefelsäure vorkommen, namentlich Blei, Arsen. Von anderen Wegen, die rauchende Säure zu gewinnen, wird später, bei der wasserfreien Säure die Rede sein.

Welche Concentration, d. h. welchen Gehalt an Schwefelsäure das Vitriolöl hat, hängt begreiflich davon ab, wie viel wasserfreie Säure der Fabrikant zu dem in den Vorlagen verdichteten Wasser, oder zu der in die Vorlage gebrachten englischen Säure treten lässt, also von dem Grade der Trockenheit der Salzmasse und ob die Vorlagen früher oder später angelegt werden u. s. w. Stets muss das Fabrikat weniger als 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Schwefelsäure enthalten, das heisst ein Gemenge des Hydrats: HO, SO_3 mit wasserfreier Säure SO_3 sein, soll es die Eigenschaft haben, rauchend zu sein. Man kann es bezeichnen als: $HO, SO_3 + {}^1/_x\, SO_3$, in welcher Formel ${}^1/_x\, SO_3$ einen veränderlichen Bruchtheil eines Aequivalents wasserfreier Säure anzeigt.

Das Vitriolöl ist eine etwas dickflüssige, höchst ätzende, saure Flüssigkeit. Ursprünglich völlig farblos, hat es doch meistens eine bräunliche Farbe, weil es durch jede Spur organischer Substanz, ja durch den Staub der Luft gefärbt wird (siehe unten). Sein specifisches Gewicht ist nach dem Gehalte an wasserfreier Säure verschieden, etwa 1,854, wobei es nach Wittstein 10,7 Proc. wasserfreier Säure enthält. Es kommt jetzt nicht selten aber weit ärmer an wasserfreier Säure vor.

An der Luft bildet das Vitriolöl weisse Nebel (es raucht, wie man sagt); es dunstet nämlich wasserfreie Säure aus demselben ab und diese wird durch die Feuchtigkeit der Luft zu Nebelbläschen des wenig flüchtigen Hydrats verdichtet. Bei gelindem Erwärmen giebt es begreiflich ebenfalls wasserfreie Schwefelsäure aus, welche auf diese Weise aus demselben zu erhalten ist. Sein Siedepunkt liegt um so niedriger je reicher an wasserfreier Säure es ist. Was nach dem Austreiben der wasserfreien Säure zurückbleibt, soll nach Marignac nicht das Hydrat HO, SO_3 sein,

[1]) Die letzte Anstalt des Harzes, höchst einfacher Natur, habe ich noch vor etwa 25 Jahren gesehen; sie befand sich bei Braunlage; in der ersten Auflage des Buches erwähnte ich dieselbe.

wie man früher glaubte, sondern ein wenig Wasser mehr enthalten, etwa $^1/_{12}$ Aequivalent mehr, in Folge davon, dass das fragliche Hydrat nicht unverändert verdampft, sondern anfangs etwas wasserfreie Säure entlässt (siehe unten).

Wird das Vitriolöl unter 0° C. erkältet, so entstehen Krystalle in demselben, die je nach seinem Gehalte an wasserfreier Säure eine verschiedene Zusammensetzung haben. Mitscherlich erhielt Krystalle von der Formel $HO, 2SO_3$; man kann daher sagen, der Vitriolöl sei ein Gemenge von diesem Hydrate (Subhydrate) mit dem Hydrate: HO, SO_3. Aus einem an wasserfreier Schwefelsäure sehr armen Vitriolöl erhielt aber Marignac Krystalle des letzteren Hydrats, und Andere haben Krystalle von noch anderer Zusammensetzung erhalten. Es wird später davon die Rede sein.

Tropft man Vitriolöl in Wasser oder giesst man es in einem dünnen Strahle in Wasser, so hört man ein Zischen, wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser, und es findet bedeutende Entwickelung von Wärme statt. Dadurch unterscheidet sich das Vitriolöl sogleich von der englischen Schwefelsäure, bei welcher man das Zischen nicht hört und die Erhitzung geringer ist. Das Freiwerden von Wärme hat zunächst seinen Grund in der chemischen Vereinigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Wasser zu Schwefelsäurehydrat und die Erhitzung ist deshalb um so beträchtlicher, je grösser der Gehalt des Vitriolöls an wasserfreier Säure. Niemals darf man beim Verdünnen des Vitriolöls mit Wasser, das Wasser zu der Säure giessen, es würde die ätzende Säure in Folge der Dampfbildung durch die Hitze, umhergeschleudert werden; man muss die Säure in das bewegte Wasser nach und nach eintröpfeln oder in einem dünnen Strahle einfliessen lassen. An der Luft stehend, verdünnt sich das Vitriolöl durch Aufnahme von Wasser, und wenn man die an der Oberfläche entstehende verdünnte Säure von Zeit zu Zeit unterrührt, so schreitet die Verdünnung weiter fort.

Das grosse Vereinigungsstreben des Vitriolöls zu Wasser giebt sich besonders auch durch seine Einwirkung auf viele organische Substanzen kund. Wirft man ein Stückchen Holz oder Papier in dasselbe, so werden diese, rascher beim Erwärmen, in eine braune humusartige Substanz umgewandelt und das Vitriolöl wird davon braun bis schwarz gefärbt. Die Säure veranlasst nämlich die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff der organischen Substanzen zu Wasser und die Bildung einer kohlenstoffreicheren Verbindung. Daher ist das Vitriolöl nur selten ganz farblos. Man erkennt auch, dass organische Substanzen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, wie Paraffin, keine derartige Zersetzung erleiden können. Erhitzt man ein gefärbtes Vitriolöl anhaltend und hinreichend stark, so entweicht schweflige Säure, und man hat den Seite 511 besprochenen Process der Bereitung von schwefliger Säure aus Schwefelsäure und Kohle.

Das Vitriolöl wird fast nur noch zur Lösung von Indigo benutzt, es giebt mit fein gepulvertem Indigo verrieben eine prächtige blaue Lösung. In dieser Lösnng ist der Indigo mit der Schwefelsäure verbunden, ohne sie neutralisirt zu haben, das heisst, ohne die sauren Eigenschaften derselben vernichtet zu haben, die Lösung enthält Indig-Schwefelsäure. Man nennt derartige Verbindungen gepaarte Säuren, den Körper,

welcher sich mit einer Säure auf diese Weise verbunden hat, den Paarling der Säure. Die Indig-Schwefelsäure ist also eine gepaarte Schwefelsäure, der Indig ist der Paarling. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Stoffe entstehen solche gepaarte Schwefelsäuren sehr häufig. Sie geben mit den Basen ganz andere Salze als die ungepaarten Säuren. In den Laboratorien dient das Vitriolöl zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure. Für alle übrigen Zwecke, wozu Schwefelsäure erfordert wird, kann es durch die weit billigere englische Schwefelsäure ersetzt werden.

Die gute Beschaffenheit des Vitriolöls und seine Reinheit werden auf folgende Weise erkannt. Je stärker es an der Luft raucht und je stärkeres Zischen beim Eintröpfeln in Wasser es veranlasst, desto reicher ist es an wasserfreier Säure. Entsteht beim Verdünnen mit Wasser, durch Eintröpfeln oder Eingiessen in Wasser, eine weisslich trübe Flüssigkeit, so enthält es schwefelsaures Bleioxyd, so ist es mittelst englischer Schwefelsäure dargestellt. Beim Verdampfen in einem Platinschälchen darf es keinen Rückstand hinterlassen; eine Spur Eisenoxyd, oder erdige Substanz, bleibt nicht selten zurück. Von seiner Bereitung enthält es fast immer etwas schweflige Säure; deshalb entwickelt eine daraus dargestellte verdünnte Schwefelsäure mit Zink nicht reines Wasserstoffgas, sondern mit Schwefelwasserstoffgas gemengtes Wasserstoffgas. Dies ist auch das Mittel zur Prüfung auf schweflige Säure; man leitet das Gas in eine ammoniakalische Lösung von Nitroprussidnatrium, oder in eine Lösung von Bleizucker, zu welcher man Natronlauge bis zum Wiederauflösen des gefällten Bleioxydhydrats gegeben hat. Begreiflich können auch alle übrigen Seite 518 und 519 aufgeführten Erkennungsmittel der schwefligen Säure in Anwendung kommen.

Englische Schwefelsäure. — Die englische Schwefelsäure wird auf ganz anderem Wege gewonnen, als die rauchende Schwefelsäure, das Vitriolöl; sie wird nämlich aus schwefliger Säure bereitet. Der Verbrauch dieser Säure ist ganz ausserordentlich gross und steigert sich von Jahr zu Jahr; deshalb dehnen sich die Fabriken mehr und mehr aus und wächst ihre Zahl fortwährend.

Verbrennt Schwefel in atmosphärischer Luft, oder in Sauerstoffgas, so entsteht immer nur schweflige Säure, niemals Schwefelsäure (Seite 500); eben so verbrennt der Schwefel der Erze, welche aus Schwefelmetallen bestehen (Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende u. s. w.), stets nur zu schwefliger Säure, wenn die Erze bei Zutritt der Luft erhitzt werden, geröstet werden (S. 490). Die auf die eine oder andere Weise gebildete schweflige Säure ist nun wesentlich das Material für die Fabrikation der englischen Schwefelsäure. Man verwandelt die schweflige Säure in Schwefelsäure, indem man ihr auf geeignete Weise Sauerstoff zuführt; die entstehende Schwefelsäure giebt dann mit dem vorhandenen oder zugeführten Wasser verdünnte Säure, welche schliesslich concentrirt wird.

Wie Seite 513 angegeben ist, wird schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser durch den Sauerstoff der Luft allmälig in Schwefelsäure umgewandelt; diese Umwandlung erfolgt indess so langsam, dass sie für die Praxis, das heisst für die Fabrikation von Schwefelsäure, unbrauchbar ist. Gossage hat den Versuch gemacht, die wässrige Lösung der schwe-

fligen Säure durch einen Coaksthurm, das heisst durch einen mit Coaksstücken gefüllten Thurm, fliessen zu lassen, während unten heisse Luft in den Thurm eingetrieben wurde. Die aufsteigende heisse Luft verwandelte allerdings einen Theil der schwefligen Säure der über die Coaks herabfliessenden Lösung in Schwefelsäure, aber eben nur einen Theil [1]).

Wird ein Gemisch von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft (oder Sauerstoffgas) bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm geleitet, oder über compactes Platin mit absolut reiner Oberfläche, so entsteht Schwefelsäure. Das Platin vermittelt also die chemische Vereinigung des Schwefligsäuregases und Sauerstoffgases, wie es die chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas vermittelt. Philipps, welcher diese Wirkung des Platins entdeckte, hat sie zur fabrikmässigen Gewinnung von Schwefelsäure empfohlen. Man soll die durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von Kiesen, erzeugte schweflige Säure, mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft, mittelst eines Gebläses durch eine erhitzte Röhre leiten, worin sich Platinschwamm oder Kugeln aus feinem Platindraht befinden, und soll dann den mit dem Stickstoffgase der Luft gemengten Schwefelsäuredampf, um ihn zu verdichten, in einen stehenden hohen Cylinder von Blei treten lassen, der mit Kieselsteinen gefüllt ist, welche durch oben einfliessendes Wasser feucht erhalten werden. So schön sich diese Entstehungsweise der Schwefelsäure im Kleinen als Vorlesungsversuch macht (siehe wasserfreie Schwefelsäure), für die Praxis hat sie sich als unbrauchbar erwiesen, da das Platin bald unwirksam wird, in Folge der Ablagerung von erdigem Staube auf demselben, den die darüber geleiteten Gase mit sich führen.

Aehnlich dem Platin wirken manche zum schwachen Glühen erhitzte poröse Körper und Metalloxyde, so Bimsstein (Schneider giebt an präparirter Bimsstein; ist derselbe platinirt?), Thon (Blondeau), Chromoxyd und Eisenoxyd (Schrötter), Kupferoxyd und besonders ein durch Fällen erhaltenes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd (Wöhler und Mahla [2]). In der Schwefelsäurefabrik zu Oker am Harze hat man die Wirkung der erhitzten Metalloxyde zu verwerthen versucht, aber ohne Erfolg, sie ist zu langsam (Knocke [3]).

Das jetzt allgemein übliche Verfahren zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure basirt sich auf die folgenden chemischen Processe.

Trifft Schwefligsäuregas mit flüssiger oder dampfförmiger concentrirter Salpetersäure zusammen, so giebt die Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff ab, es entsteht Schwefelsäure und es tritt Untersalpetersäure auf [4]):

$$SO_2 \text{ und } HO, NO_5 \text{ geben: } HO, SO_3 \text{ und } NO_4.$$

Wie hieraus folgt, und wie der directe Versuch bestätigt, wirken Untersalpetersäuredampf und Schwefligsäuregas nicht auf einander ein.

[1]) International exhibition; Reports by the Juries; Class. II, Section A. Reporter Hofmann, pag. 9.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 255.

[3]) Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 181.

[4]) Dieser Weg der Bereitung von Untersalpetersäure ist Seite 436 anzuführen vergessen worden. Man benutzt den Seite 431 Fig. 121 abgebildeten Apparat, leitet Schwefligsänregas durch concentrirte Salpetersäure, die man nicht nöthig hat zu erwärmen.

Untersalpetersäure wird aber durch Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt und zwar geben 3 Aeq. desselben 2 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Stickstoffoxyd:

$$3\,NO_4 \text{ und Wasser geben: } 2\,(HO, NO_5) \text{ und } NO_2.$$

Lässt man daher zu dem Gemenge von Untersalpetersäuredampf und Schwefligsäuregas Wasserdampf in hinreichender Menge treten, so erfolgt diese Zerlegung, und es kann dann durch die entstandene Salpetersäure eine neue Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure verwandelt werden, wobei von der Salpetersäure wiederum Untersalpetersäure zurückbleibt, die abermals in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerfällt u. s. w. Die Endproducte der Wechselwirkung zwischen Untersalpetersäure und schwefliger Säure, bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser, sind daher Schwefelsäure und Stickstoffoxyd.

Stickstoffoxydgas bildet bekanntlich beim Zusammentreffen mit atmosphärischer Luft Untersalpetersäure, durch directe Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft:

$$NO_2 \text{ und } 2\,O \text{ geben } NO_4.$$

Ist daher bei dem erläuterten Processe der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure, Untersalpetersäure und Wasserdampf zugleich atmosphärische Luft (Sauerstoff) vorhanden, so verwandelt sich das bei der Zerlegung der Untersalpetersäure durch Wasser entstandene Stickstoffoxyd ebenfalls in Untersalpetersäure, und eine einfache Betrachtung zeigt, dass in Folge hiervon die Menge dieser Säure, nach der Bildung von Schwefelsäure wieder genau eben so gross ist, als sie vorher war:

$$\overbrace{\begin{array}{lr} NO_4 & HO,\,NO_5 \\ NO_4 \text{ und Wasser geben: } & HO,\,NO_5 \\ NO_4 & NO_2 \end{array}}^{\text{I.}} \begin{array}{c} \\ \text{und} \\ \text{und} \end{array} \overbrace{\begin{array}{lcc} SO_2 & & HO,\,SO_3 \\ SO_2 & \text{geben:} & HO,\,SO_3 \\ 2\,O & \text{aus der Luft} & \dots\dots \end{array}}^{\text{II.}} \begin{array}{c} \\ \text{und} \\ \\ \end{array} \begin{array}{l} NO_4 \\ NO_4 \;(A). \\ NO_4 \end{array}$$

Der Process kann also auf gleiche Weise von Neuem beginnen, es können abermals, durch Einwirkung des Wasserdampfs auf die Untersalpetersäure, Salpetersäure und Stickstoffoxyd entstehen (I), es kann dann eine neue Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure umgewandelt werden, unter Wiederentstehung von Untersalpetersäure aus der Salpetersäure und aus dem Stickstoffoxyd und dem Sauerstoff der Luft (II), und man erkennt: *dass es im Verlauf des Processes nur der, von dem Stickstoffoxyde aus der Luft aufgenommene Sauerstoff ist, welcher zur Bildung von Schwefelsäure verwandt wird.*

Es ist aber klar, dass bei dem Vorhandensein einer hinreichenden Menge von Wasser die Wiederbildung der Untersalpetersäure in II. zusammenfallen muss mit ihrer Zersetzung in I., und dass sich daher der Process, nachdem das erste Mal aus der Untersalpetersäure Salpetersäure und Stickstoffoxyd durch Einwirkung von Wasser entstanden sind, auf folgende Weise darstellen lässt:

$$\begin{array}{rcl} HO,\,NO_5 & & SO_2 \\ HO,\,NO_5 & \text{und} & SO_2 \text{ und Wasser} \\ NO_2 & \text{und} & 2\,O \text{ aus der Luft} \end{array} \text{ geben: } \begin{array}{lcl} HO,\,SO_3 & & HO,\,NO_5 \\ HO,\,SO_3 & \text{und} & HO,\,NO_5 \;(B). \\ & & NO_2 \end{array}$$

Das durch Vorhandensein einer hinreichenden Menge von Wasser bedingte Zusammenfallen der Bildung und Zersetzung der Untersal-

petersäure, oder, was dasselbe, das Nichtauftreten von Untersalpetersäure, ist für den dauernden Verlauf der Schwefelsäurebildung unerlässlich. Concentrirte Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) absorbirt nämlich Untersalpetersäuredampf mit grosser Begierde und giebt damit eine starre krystallinische Verbindung, welche in der Schwefelsäure gelöst bleibt, wenn diese im Ueberschusse vorhanden ist. Fehlt es daher bei unserem Processe der Schwefelsäurebildung an Wasser, so entsteht die krystallinische Verbindung, und die zu deren Entstehung verwandte Untersalpetersäure ist für den Process verloren, wenn nicht nachträglich die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, neben welchem sie nicht bestehen kann. Nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser wird daher der Process so verlaufen, wie es oben angegeben ist, weil nur dann nicht Untersalpetersäure, also auch nicht die fragliche krystallinische Verbindung entstehen kann. Es mag schon jetzt hierbei bemerkt werden, dass es hinsichtlich des Erfolges ganz gleichgültig ist, ob die krystallinische Verbindung eine Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure oder eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure ist ($2\,NO_4 = NO_5$ und NO_3).

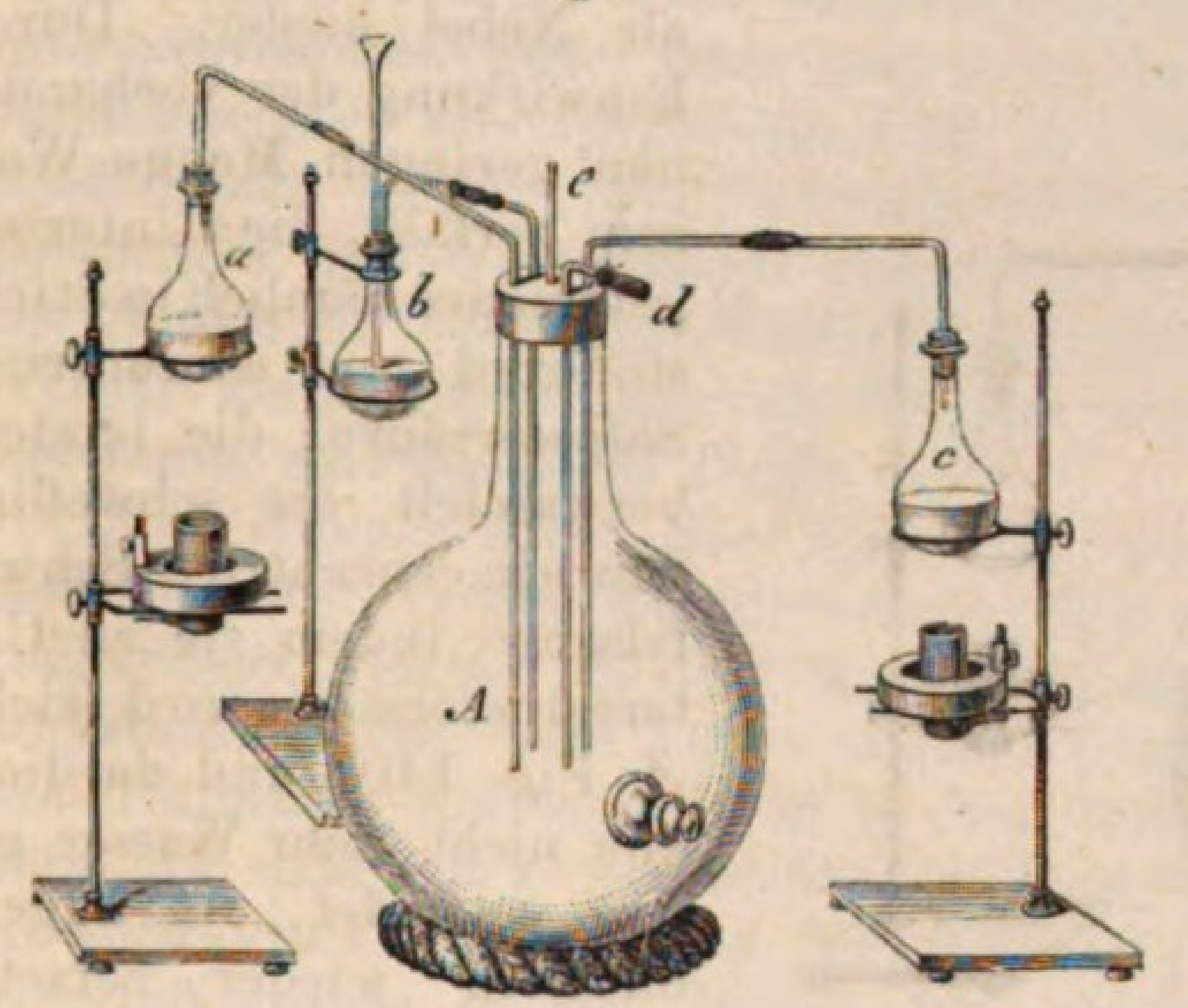
Ebenso wie bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser die Wiederbildung der Untersalpetersäure zusammenfällt mit ihrer Zersetzung in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, wird begreiflich auch die Entstehung der Salpetersäure durch keinen messbaren Zeitraum getrennt sein, von ihrer Zersetzung durch die schweflige Säure (*B*), so dass also das Endresultat der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure, Salpetersäure und hinreichendem Wasser, die Bildung von Schwefelsäure unter Auftreten von Stickstoffoxydgas ist. Man erinnere sich, dass Schwefligsäuregas, wenn es durch erwärmte verdünnte Salpetersäure geleitet wird, die Entwickelung von Stickoxydgas veranlasst (Seite 431), dass es nur aus concentrirter Salpetersäure Untersalpetersäure frei macht (Seite 525). Berücksichtigt man nun ferner, dass Stickstoffoxydgas beim Vorhandensein von Luft und Wasser vollständig zu Salpetersäure wird (S. 434), so wird man sich die Bildung von Schwefelsäure, wenn schweflige Säure, Salpetersäure, Luft und eine genügende Menge von Wasser bei erhöhter Temperatur zusammentreffen, auf folgende höchst einfache Weise vorstellen dürfen. Die schweflige Säure entzieht der verdünnten Salpetersäure 3 Aeq. Sauerstoff, das in Folge davon freiwerdende Stickstoffoxydgas wird durch den Sauerstoff der Luft und durch das Wasser zu Salpetersäure; auf diese wirkt abermals schweflige Säure zerlegend, es tritt wiederum Stickstoffoxydgas auf, das sogleich wieder zu Salpetersäure wird u. s. f.

1. HO, NO_5 und $3\,SO_2$ und Wasser geben: $3\,(HO, SO_3)$ und NO_2
2. NO_2 und 3 O und Wasser geben: HO, NO_5.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass man bei dem Processe der Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure mit ganz gleichem Erfolge Salpetersäure, Untersalpetersäure oder Stickstoffoxydgas anwenden kann. Salpetersäure wird unter geeigneten Umständen durch schweflige Säure zu Untersalpetersäure; Stickstoffoxydgas giebt mit dem Sauerstoff der Luft Untersalpetersäure; Untersalpetersäure und Stickstoffoxydgas werden umgekehrt durch Wasser und Luft zu Salpetersäure. Also ganz gleichgültig, welche von den drei Sauerstoffverbindungen genommen wird.

Der Process lässt sich mittelst des in Fig. 139 abgebildeten Apparats veranschaulichen. In den kleinen Kolben *a* werden die Materialien zur Entwickelung von Schwefligsäuregas gebracht, sehr dünnes Kupferblech und englische Schwefelsäure. In den Kolben *b* giebt man ebenfalls Kupfer und etwas Wasser, nämlich so viel, dass dadurch die untere Oeffnung der Trichterröhre, die fast auf den Boden reichen muss, abgesperrt wird. Dieser Kolben dient zur Entwickelung von Stickstoffoxydgas, welches aus der Einwirkung des Kupfers auf Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht resultirt, die man in kleinen Antheilen durch die Trichterröhre eingiesst.

Fig. 139.



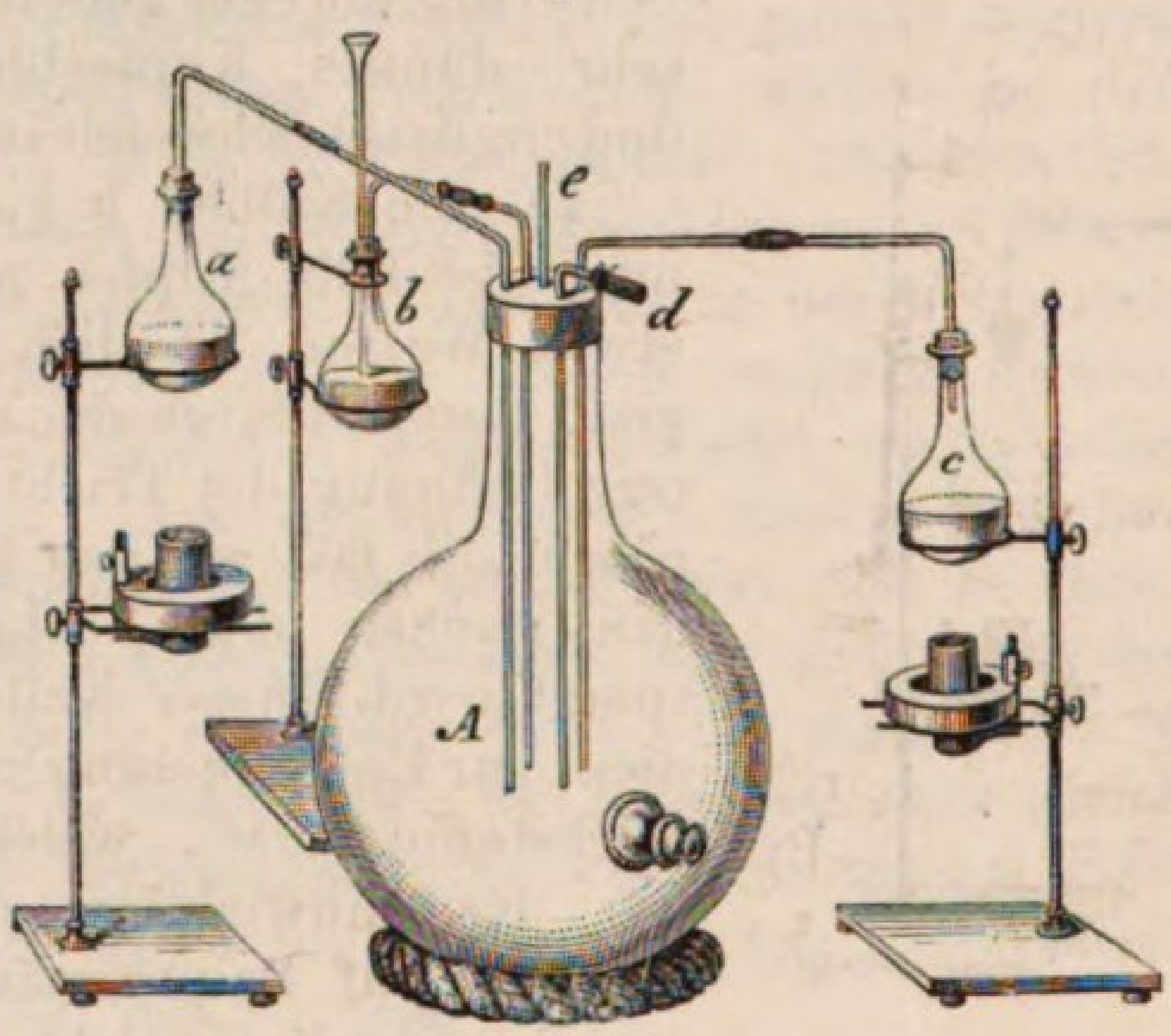
Der Kolben *c* enthält Wasser, zur Bildung von Wasserdampf; man kann in denselben etwas Blech oder Draht eines Metalles legen, damit die Dampfbildung gleichförmiger erfolge.

Der geräumige Ballon *A* ist der Raum, wo man das Schwefligsäuregas, das Stickstoffoxydgas, den Wasserdampf und die atmosphärische Luft auf einander wirken lässt; er ist mit einem Korke oder einem Stöpsel aus Speckstein verschlossen, durch welchen, auf gezeichnete Weise, fünf Glasröhren hindurchgehen. Drei dieser Glasröhren werden mittelst Röhren aus vulcanisirtem Kautschuck mit den kleinen Kolben *a*, *b* und *c* in Verbindung gesetzt. An die vierte Röhre *d* wird ein, sich trichterförmig erweiterndes Kautschukrohr befestigt, welches zur Aufnahme der Düse eines gewöhnlichen Handblasebalgs dient, wenn man Luft in den Ballon treiben will, oder es wird diese Röhre mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Die fünfte Röhre *e* endlich, welche nur wenig in den Ballon hinabreicht, gestattet dem bei dem Processe zurückbleibenden Stickstoffgase der Luft einen Ausweg.

Wenn der Apparat auf beschriebene und abgebildete Weise zusammengestellt ist, so kann zur Schwefelsäurebildung geschritten werden. Man erhitzt zuerst den Kolben *a* mit den Materialien zu dem Schwefligsäuregase, und giesst dann, wenn die Entwickelung des Schwefligsäuregases nahe bevorsteht, Salpetersäure durch die Trichterröhre des Kolbens *b* auf das Kupfer, um Stickstoffoxydgas zu entwickeln. Sobald dies Gas in den Ballon tritt, bildet es sogleich mit dem Sauerstoffe der Luft rothen Untersalpetersäuredampf. Gelangt nun Schwefligsäuregas aus dem Kolben *c* in den Ballon, so findet keine Einwirkung statt, wenn der Ballon und die Gase trocken sind. Ist aber etwas Feuchtigkeit vorhanden oder lässt man aus dem Kolben *c* ein wenig Wasserdampf eintreten — das Wasser im Kolben wird für diesen Zweck schon vorher dem Siedpunkte nahe gebracht — so entsteht sogleich, vorausgesetzt dass die Temperatur des Ballons niedrig genug ist, die oben erwähnte krystallisirte Verbin-

dung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure, oder salpetriger Säure, und überzieht die Wand des Ballons, wie das Eis die Fensterscheiben, oder fällt in Flittern oder als Nebel nieder. Durch Einwirkung der vorhandenen geringen Menge Wassers zerfällt die Untersalpetersäure nämlich in Stickstoffoxyd und concentrirte Salpetersäure, die letztere verwandelt die schweflige Säure in concentrirte Schwefelsäure, indem sie zu Untersalpetersäure wird (siehe *A*, Fig. 140), und da diese nun nicht mehr Wasser genug vorfindet, um augenblicklich wieder zersetzt zu werden, so wird sie von der Schwefelsäure aufgenommen und es bildet sich die starre Verbindung oder, wenn etwas mehr Wasser vorhanden ist, eine Auflösung dieser Verbindung in concentrirter Schwefelsäure. Dies ist der fehlerhafte Schwefelsäurebildungsprocess; es fehlt an Wasser, um das Bestehen, also auch das Entstehen, der Untersalpetersäure unmöglich zu machen.

Fig. 140.



Lässt man nun, nachdem die starre Verbindung entstanden, Wasserdampf in grösserer Menge in den Ballon treten, oder giesst man etwas Wasser durch die Röhre *e* in den Ballon, so wird die Verbindung, mit lebhaftem Aufbrausen, in Stickstoffoxydgas und in salpetersäurehaltige verdünntere Schwefelsäure zersetzt, und diese letztere verwandelt sich, wenn Schwefligsäuregas in hinreichender Menge vorhanden und die Temperatur hoch genug ist, in reine, das ist salpetersäurefreie verdünntere Schwefelsäure, ebenfalls unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas (Seite 528). — Auf diese Weise ist das Resultat des fehlerhaften Processes verbessert worden.

Es ist nun klar, dass die Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure oder salpetriger Säure nicht entstehen kann, wenn sich von Anfang an Wasser in hinreichender Menge in dem Ballon befindet, wenn z. B. dessen Wände stark mit Wasser befeuchtet waren oder wenn man mit dem Schwefligsäuregase und dem Stickstoffoxydgase sogleich eine grössere Menge von Wasserdampf eintreten lässt. Das Endresultat der Wechselwirkung ist dann verdünntere, aber reine, salpetersäurefreie Schwefelsäure und Stickstoffoxydgas. Dies ist der richtige, der normale Gang des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Findet das, bei der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure auftretende Stickstoffoxydgas in der Luft des Ballons noch Sauerstoff, so entsteht natürlich sogleich wieder Untersalpetersäure, die, indem sie zu Salpetersäure wird, eine neue Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure überführt und der Process wiederholt sich dann. Ist aber, entweder gleich Anfangs oder nach und nach, die Luft ihres Sauerstoffs völlig

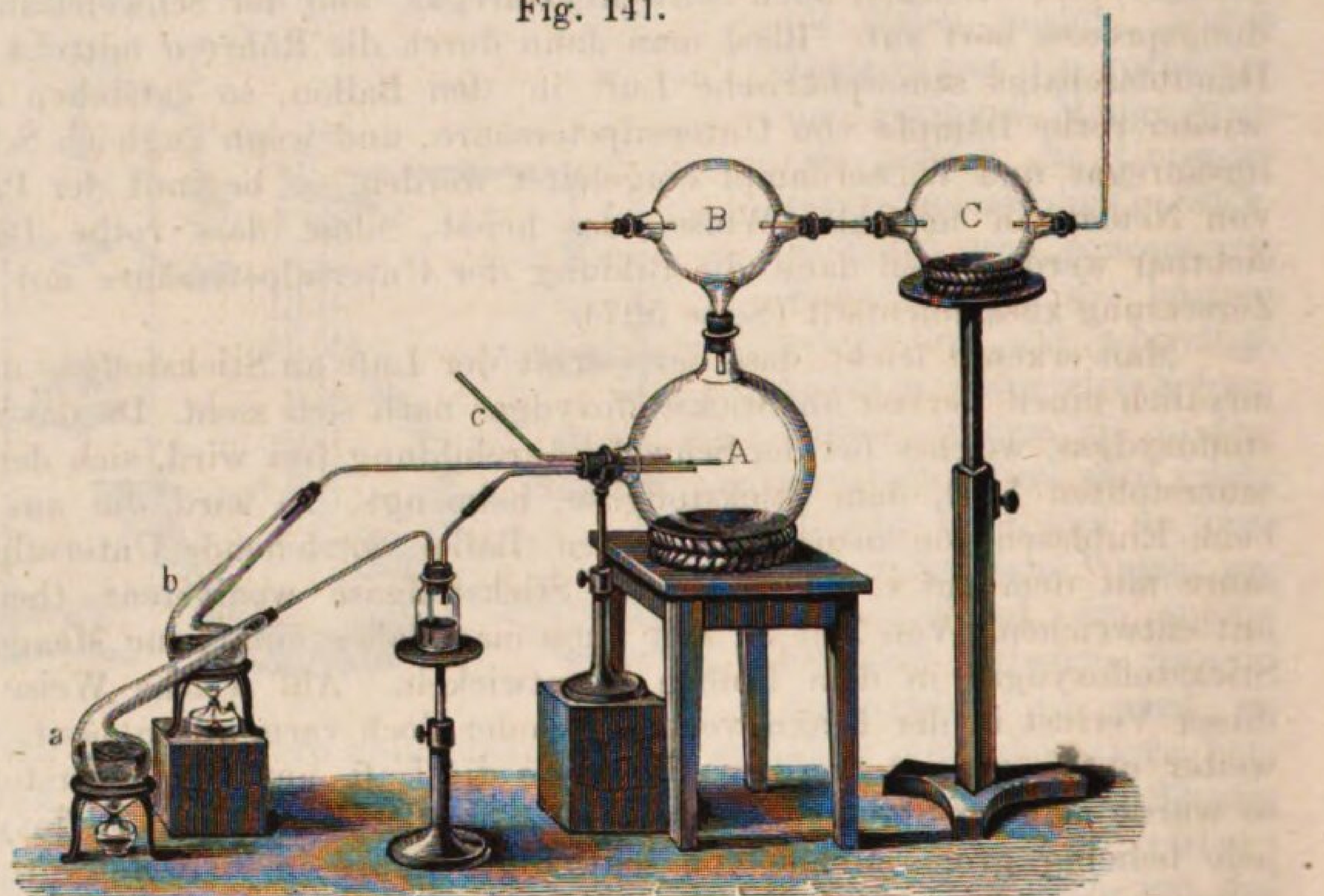
beraubt worden, so kann die Bildung von Untersalpetersäure nicht mehr erfolgen, der Ballon enthält dann ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Stickstoffgas, eventuell auch Schwefligsäuregas, und der Schwefelsäurebildungsprocess hört auf. Bläst man dann durch die Röhre *d* mittelst eines Handblasebalgs atmosphärische Luft in den Ballon, so entstehen sofort wieder rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, und wenn zugleich Schwefligsäuregas und Wasserdampf eingeleitet werden, so beginnt der Process von Neuem in normaler Weise, das heisst, ohne dass rothe Dämpfe sichtbar werden, weil dann die Bildung der Untersalpetersäure mit ihrer Zersetzung zusammenfällt (Seite 527).

Man erkennt leicht, dass der Gehalt der Luft an Stickstoffgas unvermeidlich einen Verlust an Stickstoffoxydgas nach sich zieht. Da das Stickstoffoxydgas, welches bei der Schwefelsäurebildung frei wird, sich der entsauerstofften Luft, dem Stickstoffgase, beimengt, so wird die aus ihm, beim Einblasen von neuer Luft in den Ballon entstehende Untersalpetersäure mit dem aus *e* entweichenden Stickstoffgase wenigstens theilweis mit entweichen. Von Zeit zu Zeit muss man daher eine neue Menge von Stickstoffoxydgas in dem Kolben *b* entwickeln. Auf welche Weise sich dieser Verlust in der Praxis vermeiden oder doch vermindern lässt, wird weiter unten gezeigt werden. Beständе die Luft nur aus Sauerstoffgas, so würde man im Stande sein, mit der kleinsten Menge Stickstoffoxydgas jede beliebig grosse Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure umzuwandeln, und in dem Ballon lässt sich dies zeigen, wenn man die Röhre *a* mit einem Gasometer, das Sauerstoff enthält, in Verbindung setzt und wenn man dann Anfangs den Ballon mit Sauerstoffgas füllt. In diesem Falle springt das höchst Interessante des Processes am besten in die Augen. Schwefligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf wirken nicht auf einander, kommt aber zu dem Gemenge auch nur einzige Blase Stickstoffoxyd, so wird die schweflige Säure sofort und vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und das Stickstoffoxyd findet sich unverändert wieder. Wäre es unbekannt, auf welche Weise das Stickstoffoxydgas hierbei wirke, wüsste man nicht, dass es mit Sauerstoff Untersalpetersäure und diese mit Wasser Salpetersäure und wieder Stickstoffoxyd giebt, so würde man sich veranlasst fühlen, anzunehmen, es wirke als Contactsubstanz, durch katalytische Kraft, denn es erscheint, wie schon oben angedeutet, gleichsam nur als ein Vermittler, durch welchen der Sauerstoff der Luft an die schweflige Säure gelangt.

Anstatt in den Ballon auf angegebene Weise Stickstoffoxydgas treten zu lassen, kann man in denselben etwas höchst concentrirte Salpetersäure bringen und durch Umschwenken auf der Wand ausbreiten. Begreiflich fällt dann der Kolben *b* weg. In diesem Falle entwickelt sich beim Einleiten des Schwefligsäuregases in den Ballon Untersalpetersäure aus der Salpetersäure, und der Process verläuft dann weiter wie erläutert. Ich habe die Anwendung von Stickstoffoxydgas empfohlen, weil eben dies Gas es ist, das gleichsam den Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure überträgt, weil Salpetersäure und Untersalpetersäure nur indirect wirken, nämlich indem aus ihnen Stickstoffoxydgas entsteht, denn die Menge von Schwefelsäure, welche bei der directen Einwirkung von Salpetersäure auf schweflige Säure gebildet wird, kommt nicht in Anschlag, ist relativ unbedeutend.

Bei der von Gorup-Besanez empfohlenen Modification des Versuchs-Apparats (Fig. 141) kommt in den Ballon *A* etwas rauchende Sal-

Fig. 141.



petersäure; aus *a* wird schweflige Säure, aus *b* Wasserdampf entwickelt, durch *c* von Zeit zu Zeit Luft, mittelst eines Blasebalgs, zugeführt. In den Ballons *B* und *C* setzt sich der in *A* eingeleitete Process fort. Wenn man den ersten Ballon *A* den kleineren sein liesse, den zweiten Ballon *B* den grösseren, und wenn man in diesen den Wasserdampf leitete, so würde, glaube ich, die Zusammenstellung noch zweckmässiger sein.

Verbrennt man ein stark erhitztes Gemenge aus 8 Thln. gepulverten Schwefel und 1 Thl. gepulverten Salpeter, das sich in einem eisernen Löffel befindet, in einer geräumigen Flasche, Fig. 142, in welche man ein wenig erwärmtes Wasser gegeben und über die Wand ausgebreitet hat, so entsteht ebenfalls Schwefelsäure, so wird das Wasser schwefelsäurehaltig. Die flüchtigen Producte der Verbrennung des Gemenges sind nämlich schweflige Säure und Stickstoffoxyd, als Rückstand im Löffel bleibt schwefelsaures Kali:

Fig. 142.



$$KaO, NO_5 \text{ und } x\,S \text{ können geben: } KaO, SO_3 \text{ und } NO_2 \text{ und } x\,SO_2.$$

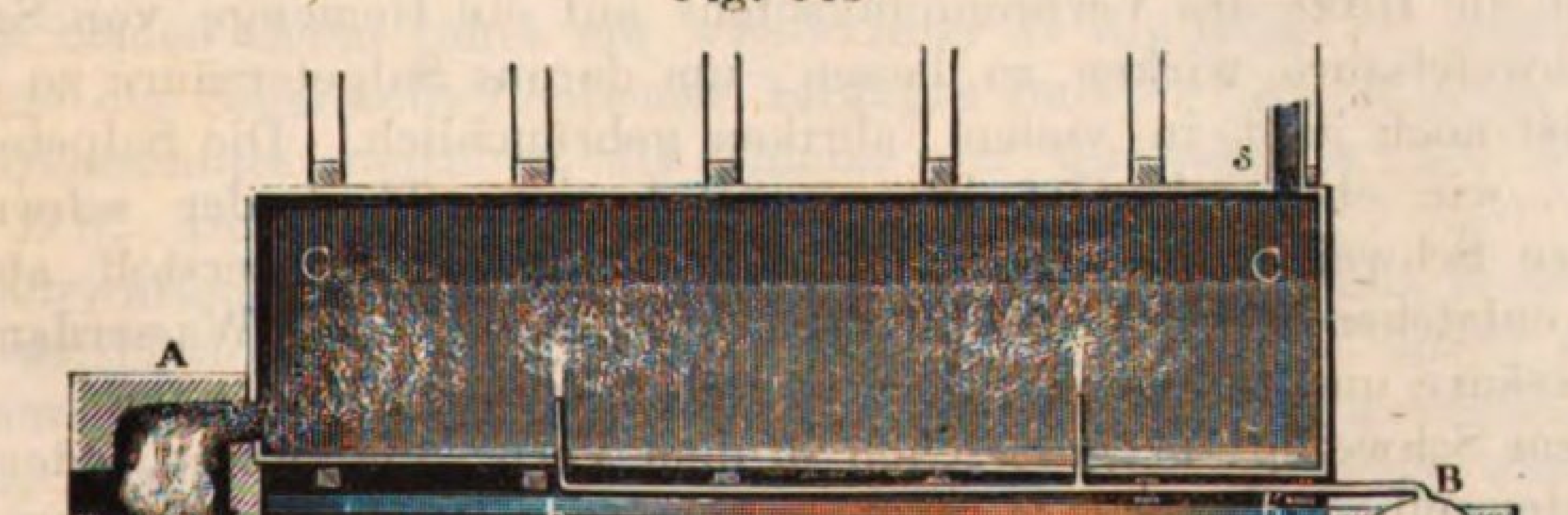
Das Stickstoffoxyd giebt mit dem Sauerstoffe der Luft und dem vorhandenen Wasser Salpetersäure, die Salpetersäure verwandelt die schweflige Säure in Schwefelsäure, indem sie wieder zu Stickstoffoxyd wird, dies verwandelt sich wieder in Salpetersäure, welche eine neue Menge schwefliger Säure oxydirt und so fort, so lange der Sauerstoff der Luft der Flasche ausreicht.

Der Process hat historisches Interesse; auf diese Weise wurde nämlich zuerst das zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure erforderliche Stickstoffoxydgas erzeugt, auf diese Weise wurde zuerst Schwefelsäure aus schwefliger Säure im Grossen fabricirt. Man verbrannte in stark erhitzten eisernen Löffeln das Gemenge aus Schwefel und Salpeter in grossen, mehrere hundert Liter fassenden, horizontal liegenden Ballons, in welche etwas Wasser gegeben war. Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts ersetzte der Engländer Roebuck die Glasballons durch Kammern aus zusammengefügten Bleiplatten, welche von einem hölzernen Rahmwerke unterstützt wurden, durch die sogenannten Bleikammern und bald darauf wurde anstatt des flüssigen Wassers Wasserdampf angewandt. Die in solchen Bleikammern fabricirte Säure wurde nun englische Schwefelsäure genannt und dieser Name ist ihr geblieben, ohngeachtet der Continent seinen Bedarf jetzt selbst erzeugt.

Anfangs verbrannte man auch in den Bleikammern periodisch ein Gemenge von Schwefel und 8 bis 12 Proc. Salpeter, indem man dasselbe, in flachen Schalen angezündet, auf einem Wagen durch eine Thür einschob. Nach beendeter Verbrennung liess man aus einem Dampfkessel Wasserdampf in die Kammern treten, um die oft beschriebene Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und Luft einzuleiten. Wenn die Verdichtung der entstandenen Schwefelsäure erfolgt war, wurde die Luft der Kammern, durch Oeffnen von Thüren und Klappen, vollständig erneuert und der Process von Neuem begonnen. Die heftige Reaction bei dem Verbrennen des Gemisches aus Schwefel und Salpeter und die schnelle Verdichtung der Gase, in Folge der Bildung der Schwefelsäure, machten besondere Klappen und Ventile (Wasserventile) nothwendig, damit die Kammern nicht bei der ersteren zersprengt, bei der letzteren durch den Luftdruck zusammengedrückt wurden.

Der Process der periodischen Bildung der Schwefelsäure in den Kammern wurde bald durch einen continuirlichen, einen ununterbrochenen Process verdrängt. Man verbrannte nämlich das erwähnte Gemenge aus Schwefel und Salpeter nicht mehr in den Kammern selbst, sondern ausserhalb derselben in einem kleinen gewölbten Ofen, dem Brenner *A*, Fig. 143, und leitete von diesem ab die Gase, nämlich das gebildete Schwefligsäuregas und Stickstoffoxydgas und die überschüssig eingetretene

Fig. 143.

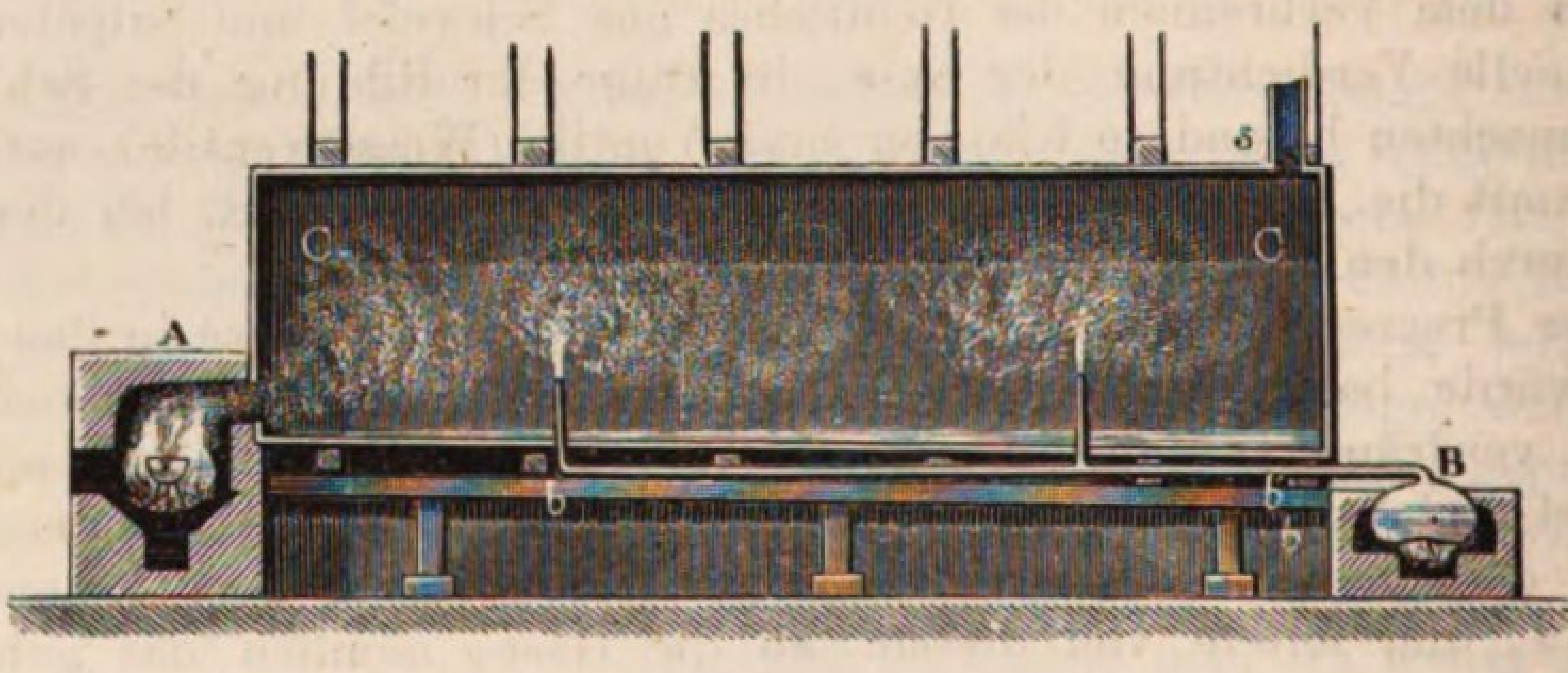


atmosphärische Luft, durch ein weites Rohr in die Kammer *C C*, während man am entgegengesetzten Ende der Kammer, bei *s*, die entsauerstoffte

Luft, gemengt mit dem Antheile Stickstoffoxydgas, welcher unvermeidlich verloren gegeben werden musste, durch ein Abzugsrohr, also durch eine Art von Schornstein, ausströmen liess. Der Dampfkessel *B* brachte den erforderlichen Wasserdampf durch die Röhre *bb'* in die Kammer.

Später verbrannte man den Schwefel allein auf dem Herde oder in dem Kessel des kleinen Ofens, und zu der, dadurch in die Kammer gelangenden schwefligen Säure liess man salpetrige Dämpfe und Stickstoffoxydgas treten, welche durch Erhitzen von Zucker (Zuckersyrup), oder Stärkemehl, mit Salpetersäure, in Retorten erzeugt wurden. Das Nebenproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Körper, die Oxalsäure, sollte zum Theil die Kosten der Salpetersäure decken. Da aber zu jener Zeit die Salpetersäure nicht so wohlfeil dargestellt werden konnte als jetzt, und da die Oxalsäure wegen des geringen Verbrauchs doch nur wenig Werth hatte, so kehrte man für die Beschaffung des Stickstoffoxyds zum Salpeter zurück. Man mengte denselben indess nicht mehr dem Schwefel bei, weil man bemerkt hatte, dass beim Abbrennen des Gemenges, nur ein Theil der Salpetersäure wirksames Stickstoffoxydgas giebt, ein anderer Theil aber des ganzen Sauerstoffgehalts beraubt wird, also unwirksames Stickstoffgas liefert, sondern man stellte ein Gefäss mit Salpeter und Schwefelsäure, auf einem Dreifusse, mitten in den Raum, in welchem der Schwefel behufs der Bildung von schwefliger Säure verbrannt wurde, wie es Fig. 144 zeigt.

Fig. 144.



Diese Art und Weise, die Kammern mit Stickstoffoxyd zu versehen, nämlich die Hitze des Verbrennungsofens auf ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure wirken zu lassen, um daraus Salpetersäure zu entwickeln, ist noch jetzt in vielen Fabriken gebräuchlich. Die Salpetersäure oxydirt, wie oben erläutert ist, zunächst einen Theil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, indem sie ein Aequivalent Sauerstoff abgiebt; die so entstehende Untersalpetersäure wird dann durch Wasserdampf in Salpetersäure und Stickstoffoxyd verwandelt u. s. w.

Dem Schwefligsäuregase schon in dem Verbrennungsofen, oder dicht hinter demselben, also ehe es in die Kammern gelangt, Salpetersäuredampf zuzuführen, kann aber keineswegs für rationell gehalten werden, so einfach und bequem es auch ist. Es entsteht dann schon Schwefelsäure in dem Canale, welcher die Gase den Kammern zuleitet, und zwar sehr unreine Säure. Eben so wenig ist es empfehlenswerth, nur eine Kammer zu haben. Man lässt am richtigsten, das Schwefligsäuregas erst für sich in

eine kleine Kammer treten, in welcher sich die aus dem Verbrennungsofen mechanisch fortgerissenen und die flüchtigen, leicht verdichtbaren Substanzen, von denen unten die Rede sein wird, ablagern und in welcher auch Abkühlung der sehr heissen Gase stattfindet. Aus dieser Vorkammer führt man dann das Gas in eine zweite ebenfalls kleine Kammer, in welche Salpetersäure fliesst und das hier entstehende Gemenge von Schwefligsäuregas, Untersalpetersäuredampf und Stickstoffoxydgas leitet man in eine grosse Kammer, worin nun die oft besprochene Wechselwirkung bei Zutritt von Wasserdampf stattfindet. Ein paar noch folgende kleinere Kammern dienen zur Vervollständigung des Processes und zur möglichst vollständigen Verdichtung der Säuredämpfe. Die Kammern stehen abwechselnd oben und unten durch weite Röhren mit einander in Verbindung, um den Weg der Gase zu verlängern und eine innige Mischung derselben zu erreichen.

Man erkennt, dass bei diesem Fabrikations-Verfahren Salpetersäure aus Salpeter (Chilesalpeter) und Schwefelsäure durch eine besondere Destillation dargestellt werden muss. Man lässt die Salpetersäure, um ihr eine grosse Oberfläche zu geben, in der Salpetersäurekammer entweder über Terrassen von Steinzeug fliessen oder terrassenförmig über einander gestellte, flache Schalen von Porzellan oder Steinzeug durchlaufen. In gut eingerichteten Fabriken ist die Vorkehrung getroffen, der aus den Kammern entweichenden Luft die Untersalpetersäure zu entziehen, um sie für den Process wieder zu verwenden, und so den Bedarf an Salpetersäure zu vermindern.

Fig. 145 und Fig. 146 (a. folg. Seite) zeigt ein System von Bleikammern, neuerer Einrichtung, nach Payen (Gewerbschemie, bearbeitet von Fehling).

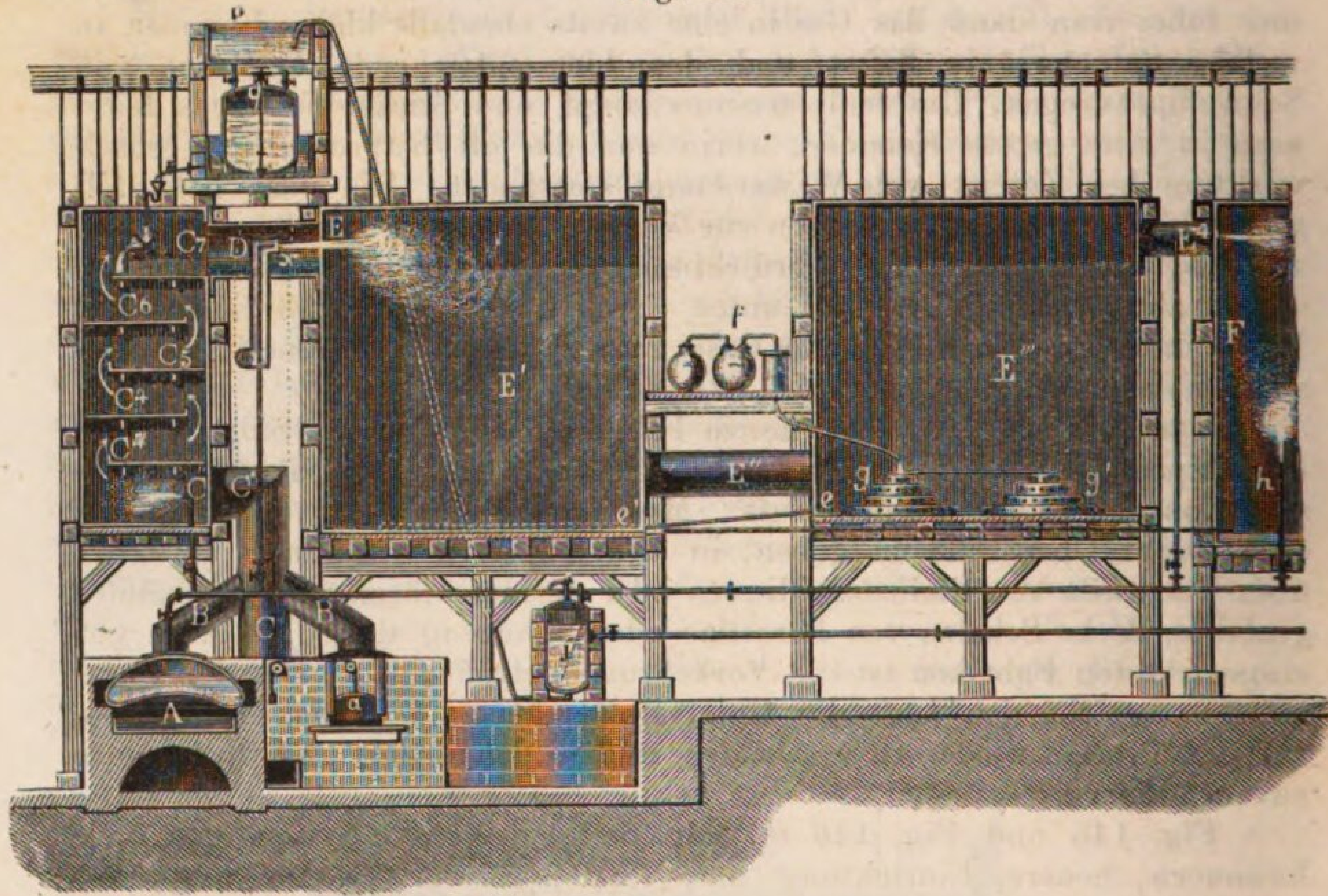
A ist der Ofen, in welchem der Schwefel verbrannt wird; der Boden desselben ist von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Ränder umgebogen und vernietet sind. Durch die Flamme des brennenden Schwefels wird ein kleiner, darüber liegender Dampfkessel geheizt, doch ist zur Aushülfe noch ein anderer Dampfkessel mit besonderer Feuerung vorhanden. Ein zweiter Schwefelofen, neben dem ersten, ist im Aufriss zu sehen, mit der Schieberthür *a*, durch welche der Zutritt der Luft regulirt, neuer Schwefel eingetragen und von Zeit zu Zeit der Rückstand herausgezogen wird.

Aus beiden Oefen führt ein weites Rohr *B* die Gase — schweflige Säure und des Sauerstoffs theilweise beraubte Luft — in das Rohr CC'' dessen Querschnitt gleich ist der Summe der Querschnitte der beiden Röhren *BB*. Durch C' treten sie in die kleine Kammer $C'' \dots C^7$, von deren Einrichtung und Zweck später die Rede sein wird; aus dieser gelangen sie durch das Rohr *DE* in die Kammer E', hierauf durch E'' in die Kammer E''' u. s. f. Der Zug wird theils dadurch hervorgebracht, dass man dem Rohre *C* eine Höhe von 20 bis 30 Fuss giebt, theils dadurch, dass in der Richtung des Gasstromes Wasserdampf von einigen Atmosphären Spannung in die Kammern geleitet wird, so bei C'', bei *E*, bei E^4, G' u. s. w.

In der Kammer E''' fliesst fortwährend, oder innerhalb gewisser Zeiträume, Salpetersäure aus dem Gefässe *f* über die Terrassen von Steinzeug gg', und kommt auf diese Weise mit grosser Oberfläche mit dem Schweflig-

säuregase in Berührung. Wie gesagt giebt die Salpetersäure hier zunächst direct 1 Aeq. Sauerstoff an die schweflige Säure ab und es tritt

Fig. 145.



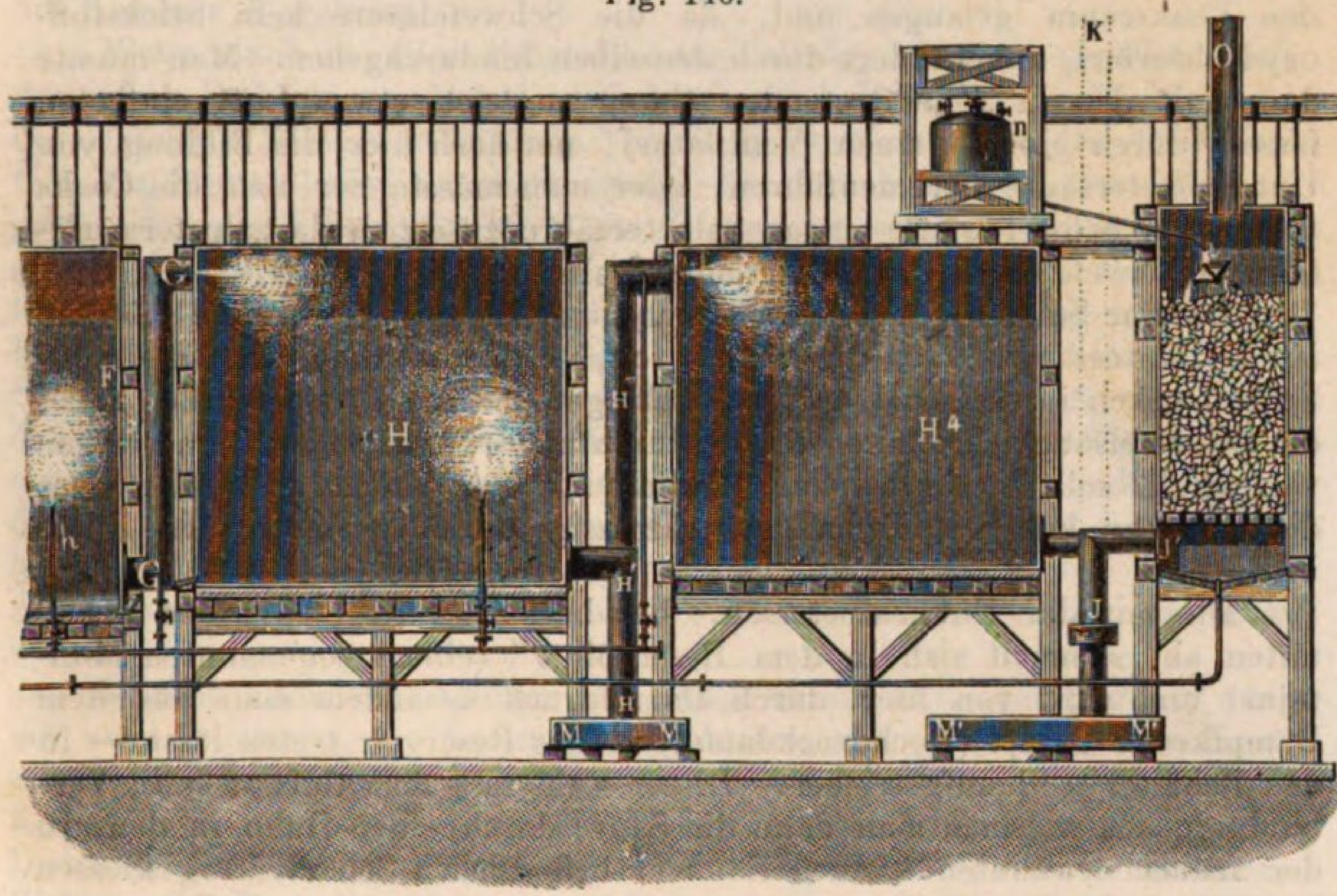
Untersalpetersäure auf, welche dann, weil Wasserdampf vorhanden, zu Salpetersäure und Stickstoffoxyd wird und so die fernere Bildung von Schwefelsäure vermittelt.

Die in E''' gebildete Schwefelsäure enthält noch Salpetersäure und Untersalpetersäure; sie fliesst durch die Bleiröhre *ee'* in die Kammer E' zurück, wo diese Säuren des Stickstoffs durch die in dieser Kammer sehr überwiegende schweflige Säure, mit Hülfe von Wasserdampf zu Stickstoffoxyd desoxydirt werden, das heisst, wo durch Wechselwirkung dieser Säuren, der schwefligen Säure und des Wasserdampfs, Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas. Das Stickstoffoxydgas so wie die daraus, durch Aufnahme von Sauerstoff entstandene Untersalpetersäure gelangen dann, mit den übrigen Gasen, wieder in die Kammer E''', und was in dieser gasförmig oder dampfförmig bleibt, setzt den Weg weiter fort, tritt durch E^4, nach *F*, „die grosse Kammer“ — in der Figur abgebrochen gezeichnet — in welche auch von unten, durch drei Röhren *hh*, Wasserdampf geleitet wird, um die Mengung der Gase und die geeignete Wirkung derselben auf einander herbeizuführen.

In dieser „grossen Kammer“ *F* erfolgt vorzugsweise die Bildung der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, durch Vermittlung des Stickstoffoxyds. Was in derselben nicht verdichtet wird, gelangt durch *G G'* oben in die folgende kleinere Kammer *H*, worin sich der Process fortsetzt. Die auch hier unverdichtet gebliebenen Gase treten durch das Rohr *H' H''* in das geschlossene Reservoir *MM*, in welchem sie durch

verschiedene Abtheilungen circuliren und treten dann am Ende desselben durch H'' in den oberen Theil der letzten Kammer H^4, aus welcher die

Fig. 146.



noch unverdichteten Gase nochmals durch ein, dem ersten gleiches Reservoir $M'M'$ geleitet werden. In den neueren Anlagen begnügt man sich meistens mit dem letzteren Reservoir, lässt man das Reservoir MM fehlen, wo dann begreiflich die Gase aus H unmittelbar nach H'' gelangen. Von dem Reservoir $M'M'$, dessen Zweck unten deutlich werden wird, gehen nun schliesslich die Gase durch J nach J', einen Cylinder oder vierseitigen Schacht (*tambour*), welcher mit Coaks in Stücken gefüllt ist, die aus dem Gefässe n mit Schwefelsäure von nicht unter 60° Baumé benetzt werden. Damit das Benetzen möglichst gleichförmig erfolge, befindet sich über den Coaks ein, in zwei Abtheilungen getheilter Schaukeltrog (Wippe). Ist die eine Abtheilung durch die einfliessende Schwefelsäure gefüllt, so kippt der Trog, in Folge des veränderten Schwerpunktes um, stösst auf ein festes Querstück und giesst die Säure aus. Die Säure fliesst dann während dieser Stellung aus n in die andere Abtheilung, und ist diese gefüllt, so kippt der Trog nach der anderen Seite um und die Säure ergiesst sich hier über die Coaks. So wiederholt sich das Spiel in regelmässigen Zwischenräumen.

Indem die Gase über die mit Schwefelsäure benetzten Coaks gehen, wird von dieser Säure die Untersalpetersäure vollständig absorbirt und nur eine fast entsauerstoffte Luft zieht durch das Rohr O ins Freie ab. Man erkennt, dass es für die möglichst vollständige Wiedergewinnung des Stickstoffs der Salpetersäure als Untersalpetersäure unerlässlich ist, den Process so zu leiten, dass das Stickstoffoxydgas in der letzten

Kammer immer noch so viel Sauerstoff findet, als nöthig ist, um Untersalpetersäure zu bilden. Würde die Luft völlig entsauerstofft, so würde ein Gemenge von Stickstoffgas (aus der Luft) und Stickstoffoxydgas in den Coaksraum gelangen und, da die Schwefelsäure kein Stickstoffoxyd absorbirt, unverändert durch denselben hindurchgehen. Man müsste dann mit den in J' eintretenden Gasen zugleich etwas Luft eintreten lassen (durch einen kleinen Ventilator), um noch hier die Bildung von Untersalpetersäure herbeizuführen, oder man müsste der über die Coaks fliessenden Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzen, da salpetersäurehaltige Schwefelsäure das Stickstoffoxyd absorbirt.

Da nur Schwefelsäure, deren Concentration nicht geringer als 60° B. ist, die Untersalpetersäure aufnimmt, so ist es erforderlich, die Gase möglichst trocken in den Coakscylinder gelangen zu lassen, sie würden sonst die Schwefelsäure verdünnen und dadurch unwirksam machen. Das Reservoir $M'M'$ soll vorzüglich zur Verdichtung der Feuchtigkeit der Gase dienen; man kühlt es deshalb zweckmässig durch auffliessendes kaltes Wasser ab.

Die mit der Untersalpetersäure beladene Schwefelsäure fliesst aus J' unten ab, sammelt sich in dem Reservoir J'' (einem sogenannten Montejus) und wird von hier durch Dampfdruck — indem man aus dem Dampfkessel Dampf (Hochdruckdampf) in das Reservoir treten lässt — in den Behälter p hinaufgetrieben. Dieser steht mit dem Gefässe q in Verbindung, aus welchem man dann die Säure durch einen Hahn in den, in der früher erwähnten kleinen Kammer befindlichen Schaukeltrog fliessen lässt, um sie über die horizontalen Scheidewände von Blei C^7 C^6 u. s. f. zu verbreiten, statt deren auch eine hohe Terrasse von Steinzeug, wie in E''', vorhanden sein kann. Während dieses Wegs bewirken die durch C' eintretende schweflige Säure und der bei C'' einströmende Wasserdampf, unterstützt von der hohen Temperatur, die Zersetzung der Untersalpetersäure und es entsteht, unter Freiwerden von Stickstoffoxydgas, Schwefelsäure, welche durch ein Bleirohr in die Kammer E' fliesst, aus der sie dann, zugleich mit der hier entstandenen Säure, schliesslich in die grosse Kammer F gelangt, die auch die Säure aus allen anderen Kammern aufnimmt und aus der allein man die Säure von Zeit zu Zeit ablässt.

Ist die Vorrichtung zum Zurückhalten der Untersalpetersäure nicht vorhanden, so treten die aus der letzten Kammer H^4 abziehenden Gase, nachdem sie das Reservoir M' passirt sind, direct in das Abzugsrohr JK, dessen oberer Theil in der Abbildung durch punktirte Linien angedeutet ist. Die kastenförmige Erweiterung bei J dient zum Reguliren des Zuges. Dieselbe ist nämlich durch eine horizontale Zwischenwand, worin sich 50 bis 100 Löcher befinden, in zwei Theile getheilt und diese Löcher haben zusammen denselben Querschnitt, welchen das Bleirohr J da hat, wo es nicht erweitert ist. Wenn daher alle Löcher offen sind, so ist der Zug so, als wenn das Rohr ohne Erweiterung und Zwischenwand sich verlängerte, wird aber ein Theil dieser Löcher, durch aufgesetzte Bleistücke oder Näpfchen von Blei bedeckt, so wird dadurch der Zug entsprechend verlangsamt. Durch eine Thür lässt sich diese Regulirung leicht bewerkstelligen.

Zugleich mit der Condensations-Vorrichtung fällt natürlich auch der Theil des Kammersystems weg, in welchem die untersalpetersäurehaltige

Schwefelsäure der Untersalpetersäure beraubt wird, also die erste kleine Kammer in der Abbildung. Die aus den Schwefelöfen in *C* tretenden Gase werden dann, wie es die punktirten Linien zeigen, direct durch *E* in die Kammer *E'* geleitet.

Wenn auch in allen Schwefelsäure-Fabriken jetzt wesentlich nach demselben Principe gearbeitet wird, hinsichtlich der speciellen Einrichtung der Fabriken finden bedeutende Verschiedenheiten statt. Die Construction des Schwefelofens ist nicht immer dieselbe, das System der Bleikammern ist nach Zahl und Grösse der Kammern verschieden, die Salpetersäure wird auf verschiedene Weise angewandt und zugeführt, die Vorrichtung zum Zurückhalten der Untersalpetersäure, wenn solche vorhanden, ist nicht stets die oben beschriebene. In den meisten Fabriken wird der Schwefel auf einem erhitzten Herde (oft einer eisernen Platte) verbrannt, der von einem flachen Gewölbe überspannt ist, in manchen Fabriken in erhitzten gusseisernen Halbcylindern. Bei jeder Einrichtung des Schwefelofens hat man dahin zu wirken, dass nicht zu viel Luft mit der schwefligen Säure in die Kammern gelangt und dass der Ofen den Kammern nicht zu nahe liegt, die schweflige Säure nicht zu heiss in die Kammern kommt.

Manche Fabriken begnügen sich noch immer mit einer Kammer oder mit zwei Kammern, die besser eingerichteten aber haben mehrere Kammern. Kuhlmanns System besteht aus sechs Kammern, einer kleinen Kammer, als Kühl- und Reinigungskammer, einer zweiten Kammer, der Denitrificationskammer, einer dritten Kammer, der Nitrificationskammer (Salpetersäurekammer), der grossen Kammer, Hauptkammer, und zwei kleinen Kammern. Die Capacität des ganzen Sytems ist 53000 Kubikfuss. Die Säure der Hauptkammer gelangt zurück in die zweite Kammer, wo ihr die letzten Antheile der Säuren des Stickstoffs entzogen werden, davon ihr Name. Kunheim [1]) hat eine Vorkammer, dieser folgt die Salpetersäurekammer, dieser die Hauptkammer und an diese schliessen sich zwei kleinere Kammern, von denen die erste mit Coaks gefüllt ist, um eine recht innige Mischung der Gase zu erreichen.

Wo nicht flüssige Salpetersäure angewandt wird, also die Salpetersäurekammer fehlt, ist die Einrichtung getroffen, dass in dem hinteren Theile des Schwefelofens, da wo die schweflige Säure in den Abzugskanal tritt, oder in diesen selbst, gusseiserne Kästen mit einem Gemenge von Chilesalpeter und Schwefelsäure eingeschoben werden können, wie es schon oben Seite 534 angedeutet wurde.

Sehr zweckmässig ist in manchen Fabriken mit der Fabrikation der Schwefelsäure die Fabrikation solcher chemischer Präparate verbunden, bei deren Darstellung Stickstoffoxydgas oder salpetrige Dämpfe auftreten, die man dann in die Bleikammern leitet, um einen Theil der Salpetersäure zu ersetzen, so die Fabrikation von salpetersaurem Kupferoxyd, aus Kupfer und Salpetersäure, die Fabrikation von Oxalsäure, aus Stärkemehl und Salpetersäure. In der grossartigen Fabrik von Tennant und Comp. in Glasgow ist der Process der Fabrikation der Schwefelsäure in Verbindung gebracht mit dem Processe der Darstellung von Chlorkalk. Man zersetzt nämlich in eisernen, mit Thon ausgefütterten Cylindern ein Gemenge von

[1]) Wagner's Jahresbericht 1856, S. 59. Polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 339.

Chilesalpeter und Kochsalz durch Schwefelsäure und lässt die auftretenden flüchtigen Zersetzungsprodukte, nämlich Chlorgas und Untersalpetersäure oder salpetrige Säure (NaO, NO_5 und $NaCl$ und $2(HO, SO_3)$ können geben: $2(NaO, SO_3)$ und NO_4 und Cl und $2HO$; oder: NaO, NO_5 und $2NaCl$ und $3(HO, SO_3)$ können geben: $3(NaO, SO_3)$ und NO_3 und $2Cl$ und $3HO$) durch eine Reihe von Ballons gehen, in denen sich Schwefelsäure von 62° B. befindet. Von dieser wird die Untersalpetersäure oder salpetrige Säure zurückgehalten, während das Chlorgas hindurch geht und in die Chlorkalkkammern geleitet wird. Die mit Untersalpetersäure beladene Schwefelsäure dient dann zur Schwefelsäurefabrikation; man kann sie durch Wasser oder Wasserdampf zersetzen (siehe unten)[1].

Um die Untersalpetersäure zurückzuhalten lässt man in manchen Fabriken die aus der letzten Kammer abziehenden Gase eine Reihe von Ballons aus Steinzeug passiren, welche durch Tubulaturen und sehr weite gebogene Röhren mit einander in Verbindung stehen, und die etwa zu $^1/_3$ mit Schwefelsäure von 60° B. gefüllt sind. Aus den Ballons werden dann die Gase einem Schornstein zugeführt, um den erforderlichen Zug zu erlangen. Da die Gase nicht völlig trocken in die Ballons treten, so muss sich, wenigstens in den ersteren derselben, auf der Oberfläche der Säure eine verdünnte unwirksame Schicht bilden. Besser scheint der Apparat von Kunheim[2]; er besteht aus flachen Schüsseln, welche mit Glocken bedeckt sind, die durch gebogene Röhren mit einander in Verbindung stehen, wie die eben erwähnten Ballons. Die Schüsseln sind mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt, welche sich durch kleine Ausgussröhren aus einer Schüssel in die andere ergiessen kann. Dem Gasstrome entgegen, welcher durch die Glocken über die Säure in den Schüsseln zieht, lässt man die Säure fliessen. Alle diese Vorrichtungen werden sicher nicht besser, vielleicht nicht gleich gut, wie Gay-Lussac's Vorrichtung wirken.

In vielen Fabriken ist die besondere kleine Kammer zur Zersetzung der mit Untersalpetersäure beladenen Schwefelsäure nicht vorhanden; man lässt die Säure in die Salpetersäurekammer oder, wenn diese fehlt, in eine der ersteren Kammern fliessen, am besten so, dass sie beim Einfliessen von einem Dampfstrahle getroffen wird, um die Zersetzung rasch zu bewirken.

Die Schwefelsäure, welche in den Kammern entsteht, hat nicht die Concentration der in den Handel kommenden englischen Schwefelsäure, welche 66° B. zeigt, entsprechend etwa dem specif. Gewichte 1,830, sie muss erst durch Eindampfen auf diese Concentration gebracht werden. Was die Gewinnung so concentrirter Säure in den Kammern unmöglich macht, ergiebt sich hinlänglich aus Früherem. Wird Wasserdampf in zu geringer Menge in die Kammern geleitet, so absorbirt die dann entstehende concentrirte Schwefelsäure mit grosser Begierde Untersalpetersäure; diese wird also dem Processe entzogen, geht für den Process verloren, die Bildung von Schwefelsäure hört auf. Ausserdem resultirt dann nicht reine Schwefelsäure, sondern eine Schwefelsäure, welche mit der oft erwähnten Verbindung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure mit Schwefel-

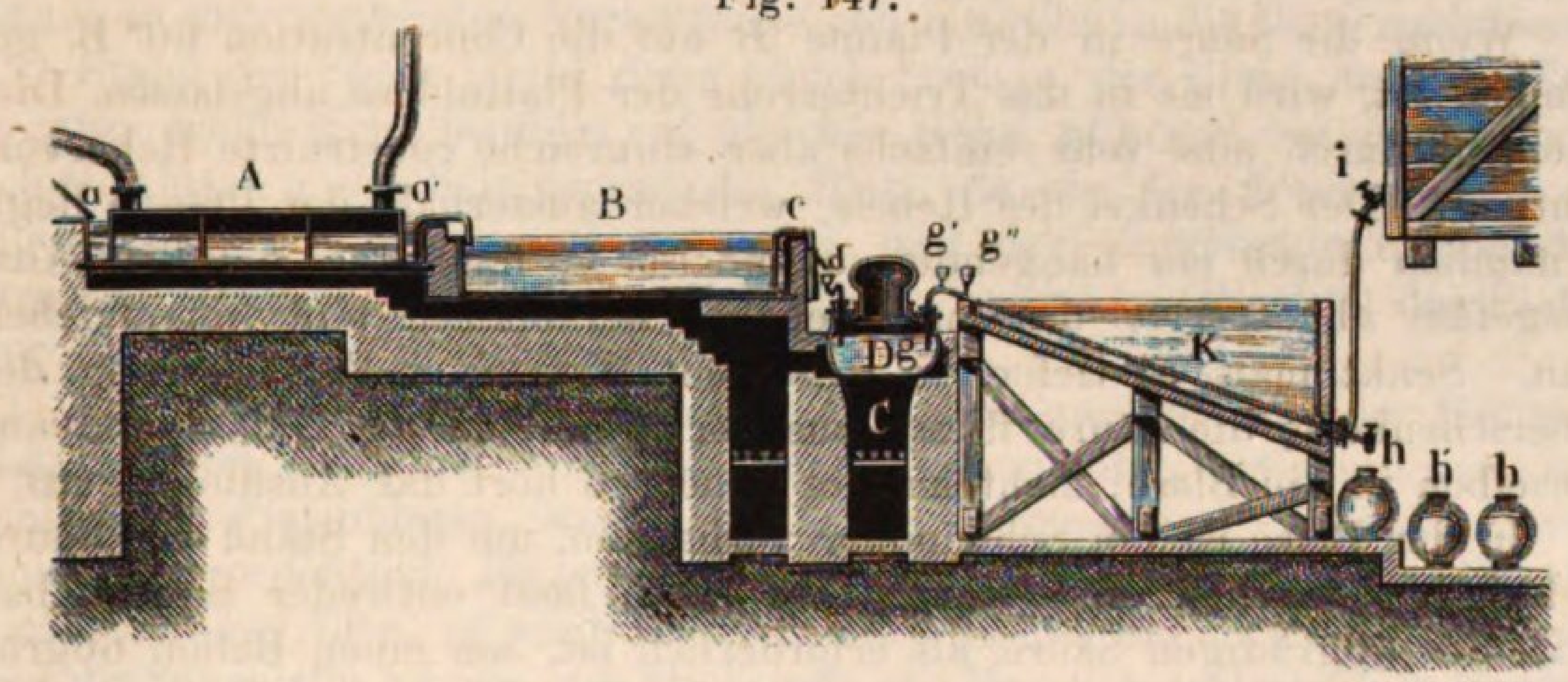
[1] Polyt. Journ. Bd. CLI. S. 48.
[2] A. a. O.

säure (den Krystallen der Bleikammern) beladen ist. In den Kammern wirkt die Schwefelsäure bei Mangel an Wasser ebenso, wie sie in den Vorrichtungen wirkt, die zum Zurückhalten der Untersalpetersäure dienen.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass es am besten ist, Wasserdampf in solcher Menge in die Kammern strömen zu lassen, damit eine Säure von etwa 50° B. (1,5 specif. Gewict) entsteht. Eine Vermehrung des Wasserdampfs über diesen Punkt hinaus hat, abgesehen davon, dass dadurch die Kammern sehr stark erwärmt werden und dass die dann entstehende verdünntere Säure mehr Heizmaterial erfordert, um auf die übliche Concentration gebracht zu werden, den Nachtheil, dass den Kammern Schwefligsäuregas entzogen wird, indem verdünnte Schwefelsäure dies Gas reichlich aufnimmt.

Das Eindampfen der Kammersäure oder Rohsäure — so nennt man die in den Kammern entstehende Säure — wird zunächst in flachen Bleipfannen bewerkstelligt und schliesslich entweder in einer Destillirblase aus Platin oder in gläsernen Retorten beendet. Fig. 147 zeigt einen Concen-

Fig. 147.



trirungs-Apparat und zwar einen solchen mit einer Vorrichtung, der Kammersäure den etwa darin noch vorhandenen Rückhalt an Säuren des Stickstoffs zu entziehen. *A* und *B* sind die Bleipfannen; sie werden durch Platten von Gusseisen unterstützt; *D* ist die Blase von Platin. Von der Feuerung der Blase abgehend, bestreichen die Feuergase den Boden der Pfannen, aber es ist für diese auch eine besondere Feuerung vorhanden. Die Kammersäure fliesst in die Pfanne *A*, welche wir uns vorläufig offen, wie die Pfanne *B*, denken wollen, wird darin etwas concentrirt und gelangt dann durch eine Hebervorrichtung in die stärker erhitzte Pfanne *B*. Hier wird sie auf die Concentration von 60° B. oder höchstens 62° B. gebracht (specif. Gewicht 1,71 bis 1,75). Weiter kann die Concentration in Bleipfannen nicht getrieben werden, weil die concentrirtere Säure die Pfannen sehr angreift, also stark bleihaltig wird, weil ferner der Siedepunkt der Säure, der schon gegen 200° C. liegt, nun rasch steigt, sich dem Schmelzpunkte des Bleies nähert, weil endlich eine beachtenswerthe, die Umgebung belästigende Menge von Säure verdampft.

Ehe wir zu der weiteren Concentration gehen, wollen wir die oben erwähnte Vorrichtung zur Beseitigung der Stickstoffsäuren betrachten. In der Pfanne *A* befindet sich ein eingreifender Deckel, dessen Seitenwände in die Säure tauchen und an welchem verticale Querwände so angebracht

sind, dass sie abwechselnd von der einen und andern Längsseite etwas entfernt bleiben. Zwischen diesem Deckel und der Oberfläche der Säure lässt man nun durch ein Rohr Schwefligsäuregas aus dem Schwefelofen eintreten; dies streicht auf dem, durch die Querwände gebildeten, verlängertem Wege über die Säure und reinigt diese von den letzten Antheilen Untersalpetersäure, Salpetersäure u. s. w. Das dabei sich entwickelnde Stickstoffoxydgas und der Ueberschuss an Schwefligsäuregas werden durch ein Ableitungsrohr in das weite Querrohr *DE* (Fig. 145) geführt, wo sie bei *x* ausströmen. In der Axe des Rohrs befindet sich hier ein dünnes Dampfrohr, mit enger Mündung, dadurch wird hinlänglich Zug hervorgebracht, um das Schwefligsäuregas in der Pfanne *A* circuliren zu machen. Ich will bemerken, dass diese Vorrichtung keineswegs in allen Fabriken vorhanden ist, vielmehr nur ausnahmsweise in manchen sich findet, und dass man sie überhaupt nur bei der Bereitung von reiner concentrirter Schwefelsäure für den Handel anzuwenden braucht, nicht aber, wenn man die Säure aus den Pfannen zur Bereitung von Salpetersäure, für den Sodaprocess und viele andere Processe verwenden will.

Wenn die Säure in der Pfanne *B* auf die Concentration 60° B. gekommen ist, wird sie in das Trichterrohr der Platinblase abgelassen. Dies geschieht durch eine sehr einfache aber sinnreiche construirte Hebervorrichtung. Der Schenkel des Hebels, welcher ausserhalb der Pfanne liegt, ist nämlich durch ein hängendes, cylindrisches, mit Säure gefülltes Ausgussgefäss abgesperrt, das man beliebig herablassen und hinaufziehen kann. Senkt man es tiefer, so entspricht dies einer Verlängerung des Heberschenkels, die Säure fliesst aus der Pfanne in das Gefäss und aus demselben in die Blase; zieht man es höher, so hört das Ausfliessen auf.

In der Blase ist ein Schwimmer vorhanden, um den Stand der Säure in derselben ersehen zu können. Die Blase fasst entweder unmittelbar soviel der 60grädigen Säure, als erforderlich ist, um einen Ballon 66grädiger zu geben, oder man lässt von Zeit zu Zeit Säure nachfliessen. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe gelangen durch das seitliche Helmrohr, das in der Abbildung nicht zu sehen ist, in ein von kaltem Wasser umgebenes bleiernes Kühlrohr (Schlangenrohr) und werden darin zu einer verdünnten reinen Säure verdichtet, welche man in einem Bleigefässe auffängt. Anfangs besteht das Uebergehende aus Wasser und wenig Säure, nach und nach nimmt der Gehalt an Säure zu. Der Schwimmer und die Concentration des Destillats dienen als Anhaltspunkte zur Erkennung der Concentration der Säure in der Blase. Sobald das Destillat 45° B. zeigt, hat die Säure in der Blase die übliche Concentration von 66° B.

Zum Ablassen der so heissen Säure aus der Blase dient ein Heber von Platin, der sich oben in zwei dünnere Röhren theilt, die unten wieder zusammentreten. Er liegt entweder, wie es die Abbildung zeigt, in einem mit Bleiplatten ausgefütterten hölzernen Kasten, in Wasser, das durch Zufluss kalt erhalten wird, oder er ist von einem kupfernen Rohre umgeben, mit welchem er einen sogenannten Liebig'schen Kühlapparat bildet, in welches nämlich unten kaltes Wasser einfliesst, während oben das erhitzte Wasser abfliesst. Der Heber ist unten durch einen Hahn verschliessbar; die beiden kleinen Trichter, oben an der Biegung, welche durch konische Ventile verschliessbar sind, dienen zum Füllen des Hebers mit concentrirter Säure, bei geschlossenem Hahne. Oeffnet man dann den Hahn, so

fliesst die Säure aus dem Heber aus und macht zugleich, durch Ansaugung, die Säure aus der Blase in den Heber steigen und nachfliessen. Schliesst man dann den Hahn früh genug, nämlich ehe die Säure vollständig abgeflossen ist, so bleibt begreiflich der Heber gefüllt. Die ablaufende Säure wird entweder direct in die grossen gläsernen Ballons geleitet, in denen die Säure in den Handel kommt, oder man fängt sie in bleiernen Ausgussgefässen auf und giesst sie dann in die Ballons, welche in Körbe mit Stroh verpackt und durch irdene Stöpsel, die in geschmolzenen Schwefel getaucht sind, verschlossen werden.

Für einige Zwecke wird das Concentriren der Säure in der Blase noch etwas weiter, nämlich bis auf 67° B. getrieben (specif. Gewicht 1,842) [1]). Die aus der Blase abdestillirte verdünnte Säure giebt man entweder in die Bleipfannen zurück, oder man dampft sie für sich ab, um eine reinere Säure zu erhalten.

Anstatt die Säure periodisch aus der Blase abzulassen und die Blase wieder mit Säure aus den Pfannen zu füllen, lässt man jetzt oft die Säure continuirlich in einem dünnen Strahle aus der Blase abfliessen und die Säure in entsprechendem Verhältnisse continuirlich in die Blase nachfliessen. Der Stand der Säure bleibt dann gleich hoch in der Blase und die Temperatur erhält sich ebenfalls auf gleicher Höhe, während bei dem periodischen Ablassen die Seitenwand der Blase, da wo der Feuerzug um die Blase geht, von Säure entblösst wird, und der eintretende Temperaturwechsel beim Füllen der Blase leicht ein Verziehen (Werfen) des Platins zur Folge hat.

In früherer Zeit wurde die schliessliche Concentration der Säure in Retorten, im Sandbade, bewerkstelligt, später dienten für den Zweck ausschliesslich Platinblasen, welche allerdings kostbar sind, aber die Operation ausserordentlich fördern und erleichtern [2]). Das Platin bleibt aber nicht unangegriffen, es wird von der Säure gelöst, um so mehr, je weniger frei die Säure von Säuren des Stickstoffs ist. Man kehrte deshalb in England vor einigen Jahren zu den Glasretorten zurück, so dass dort bei weitem die grösste Menge der concentrirten Säure in Glas dargestellt wird. Man wendet sorgfältig gekühlte Retorten, oder eiförmige Ballons, aus Bleiglas an und lässt den Hals oder das Ableitungsrohr in eine bleierne Vorlage treten. Das Local, in welchem die Concentration stattfindet, wird sehr heiss gehalten, um Abkühlung des oberen Theils der Glasgefässe zu verhüten, den man ausserdem noch durch eine Kappe von Steinzeug schützt. Die concentrirte Säure wird mittelst eines Hebers aus den Destillirgefässen

[1]) Man wird bemerken, das die specifischen Gewichte, welche neben den Graden von Baumé hier aufgeführt sind, nicht mit den in der Tabelle Seite 115 aufgeführten specifischen Gewichten übereinstimmen. Die letzteren sind die specifischen Gewichte, welche dem rationell concentrirten Baumé'schen Areometer entsprechen, die ersteren sind die, welche einem empirisch construirten Instrumente entsprechen. Die Mechaniker machen nämlich die Scala auf den Areometern von Baumé, besonders auf solchen für die Schwefelsäurefabriken, auf die Weise, dass sie den Punkt, bis zu welchem das Instrument in englischer Schwefelsäure von üblicher Concentration einsinkt, mit 66 bezeichnen, den Abstand zwischen diesem Punkte und dem Wasserpunkte in 66 Theile theilen und die Theilung über 66° B. fortsetzen. Sie benutzen also die Schwefelsäure zur Bestimmung des einen Fundamentalpunkts.

[2]) Der Platinapparat auf der Okerhütte, von **Desmoutis**, **Morin** und **Chapuis** in Paris, kostet 14000 Thaler; er fasst 280 Liter und wiegt 42 Kilogrm.

entfernt und diese werden mit stark vorgewärmter Säure wieder gefüllt [1]). In neuester Zeit scheint man sich wiederum mehr den Platinapparaten zuzuwenden, theils weil man die Apparate jetzt aus gegossenem, iridiumhaltigem Platin anfertigt, das weit widerstandsfähiger ist, theils weil man denselben eine Gestalt giebt, die es möglich macht, sie billiger zu liefern. Sie gleichen den Theewasserkesseln mit breitem flachen Boden, den sogenannten Schnellkochern; der Boden allein wird vom Feuer bestrichen, dieser allein ist deshalb stark, der übrige Theil der Blase ist sehr dünn [2]).

Nur der kleinere Theil der in den Bleikammern fabricirten Schwefelsäure wird auf die Concentration von 66° B. gebracht, der grössere Theil wird entweder unmittelbar als Kammersäure von etwa 50° B. oder aber nach der Concentration in Bleipfannen auf 60° B. verbraucht. Für sehr viele Verwendungen, so zur Darstellung von schwefelsaurem Natron (Sulfat) aus Kochsalz, für den Sodaprocess, ferner für die Darstellung von Salpetersäure und anderen Säuren, für die Bereitung von saurem phosphorsauren Kalk u. s. w. reicht nämlich diese schwächere Säure vollkommen aus. In den mit den Sodafabriken verbundenen Schwefelsäurefabriken fehlt deshalb der Apparat zum schliesslichen Concentriren der Säure.

In seinen Anfängen lieferte das Verfahren der Fabrikation der englischen Schwefelsäure von 100 Schwefel 150 bis höchstens 200 concentrirter Säure, durch die später eingeführten Verbesserungen erhöhte sich der Ertrag auf ohngefähr 260, und jetzt werden etwa 310 Säure gewonnen. Nehmen wir an, dass in der käuflichen Säure 93 Procent des Hydrats: HO, SO_3 enthalten sind, so entsprechen 310 käuflicher Säure 288 dieses Hydrats. Der Theorie nach sollten von 100 Schwefel 306 dieses Hydrats erhalten werden ($16:40 = 100:306$); es findet also ein Verlust von 18 Procent Hydrat oder 6 Procent Schwefel statt. Man muss hierbei aber berücksichtigen, dass der Rohschwefel, welcher benutzt wird, stets einige Procente erdiger Beimengungen enthält, dass der Verlust in Wirklichkeit also geringer ist. 100 Schwefel liefern beim Verbrennen 200 schweflige Säure und diese erfordern 50 Sauerstoff, um in Schwefelsäure verwandelt zu werden. Setzen wir den Fall, die Umwandlung werde bewerkstelligt durch 10 Salpetersäure von etwa 1,39 specif. Gewicht, worin 5,5 wasserfreie Salpetersäure enthalten, oder durch 10 Chilesalpeter, die ebenfalls etwa 5,5 Salpetersäure enthalten, so werden von der Salpetersäure, bei deren Desoxydation zu Stickstoffoxyd [3]), 2,5 Sauerstoff an die schweflige Säure abgegeben und es bleiben 3 Stickstoffoxyd zurück, durch deren Vermittlung der schwefligen Säure die noch fehlenden 47,5 Sauerstoff aus der Luft zugeführt werden. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet wird, beträgt also das 19fache der Menge,

[1]) Polyt. Journ. Bd. CLXXII, S. 452; Schweizerische polytechn. Zeitschrift 1864, S. 27.

[2]) Auf der Londoner Ausstellung war von Johnson, Matthey u. Co. ein Apparat ausgestellt für 60 Ctr. concentrirte Säure in 24 Stunden; er kostete etwa 12000 Francs, während er bei der früheren Construction 52000 Francs gekostet haben würde.

[3]) Die Salpetersäure giebt allerdings unmittelbar nur 1 Aeq. Sauerstoff an die schweflige Säure ab, aber die entstehende Untersalpetersäure wird durch Wasser, ohne Zuthun von Luft, wieder zu Salpetersäure, bis schliesslich nur Stickstoffoxyd übrig ist. Es ist also unrichtig, zu sagen, die angewandte Salpetersäure liefere nur 1 Aeq. Sauerstoff, sie liefert 3 Aequivalente

welche auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure entsteht. Durch Vergrösserung der Bleikammern und des Systems der Kammern, so wie durch Anwendung der Vorrichtung zum Zurückhalten der Untersalpetersäure, ist man aber dahin gekommen, den obigen Aufwand an Salpetersäure auf die Hälfte reduciren zu können, so dass also auf 100 Schwefelsäure, zu denen die Salpetersäure den Sauerstoff liefert, gegen 4000 Schwefelsäure erhalten werden, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft entstehen.

Da die natürlichen Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende u. s. w. beim Glühen unter Zutritt der Luft, das ist beim Rösten, schweflige Säure geben, so lag es sehr nahe, dieselben zur Darstellung der schwefligen Säure für den Schwefelsäure-Process zu verwenden. In der That benutzten Wehrle und Braun schon im Jahre 1837 in Oesterreich und Böhmen Kiese zur Schwefelsäurefabrikation, und auch in England soll man sich derselben schon vor jener Zeit hier und da bedient haben. Bei dem niedrigen Preise des sicilianischen Schwefels kam aber die Verwendung nicht in Aufnahme. Anders gestaltete sich die Sache, als ums Jahr 1840 der Preis dieses Schwefels sich nahezu auf das Dreifache steigerte (in England von 5 Lst. auf 14 Lst. pr. Tonne erhöhte), in Folge davon, dass der König von Neapel einem Marseiller Handelshause den sicilianischen Schwefelhandel als Monopol überliess. Innerhalb weniger Monate gab die Mehrzahl der Schwefelsäurefabrikanten Englands den Gebrauch des Schwefels zur Erzeugung der schwefligen Säure auf und zog statt dessen die Kiese Englands und Irlands in Gebrauch. Diplomatische Verhandlungen, unterstützt von einer sehr drohenden Stellung Englands, beseitigten das Monopol bald und man kehrte mehr und mehr zu dem Schwefel zurück, besonders auch deshalb, weil die mittelst kiesiger Erze erzielte Schwefelsäure sich unrein, oft stark arsenhaltig erwies und man eine Reinigung für zu lästig und kostspielig hielt. Als aber später der Preis des sicilianischen Schwefels sich abermals beträchtlich erhöhte, theils weil der Verbrauch an Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation von Jahr zu Jahr zunahm, theils weil höchst bedeutende Mengen von Schwefelblumen in Frankreich gegen die Krankheit des Weinstocks verwandt wurden (Seite 505), kamen die Kiese wiederum in Gebrauch und nach und nach hat sich deren Benutzung so verbreitet, dass jetzt in England nur noch ein sehr kleiner Theil der Schwefelsäure aus Schwefel bereitet wird. Man verwendet in England jetzt Schwefelkiese aus der Ruhrgegend, aus Belgien, Norwegen, aus Spanien (von Huelva) und Portugal. Sie enthalten von 45 bis 50 Procent Schwefel und in einigen kommen 2 bis 4 Procent Kupfer vor.

Es war die Okerhütte bei Goslar am Harze (Communionhütte von Braunschweig und Hannover), wo die Erze des Rammelsbergs verhüttet werden, welche zuerst erkannte, dass der passendste Ort für die Anlage von Schwefelsäurefabriken die Hütten seien, auf denen kiesige Erze zur Verhüttung kommen, die doch vor dem Verschmelzen geröstet werden müssen. So entstand im Jahre 1840 die erste Schwefelsäurefabrik auf der Okerhütte, und aus dieser hat sich im Laufe der Jahre ein sehr ausgedehntes Etablissement gebildet. Andere Hütten sind der Okerhütte gefolgt, z. B. die Freiberger. Abgesehen davon, dass auf den Hütten die schweflige Säure Nebenproduct ist, also kostenlos gewonnen wird, werden durch die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure die Rösthaufen

beseitigt, von denen ab die schweflige Säure (und arsenige Säure) sich weit hin in die Umgegend verbreitete und die Vegetation zerstörte, was der Umgegend der Hütten das charakteristische trostlose, sterile Ansehen gab.

Das Rösten der Erze für die Erzeugung von schwefliger Säure zur Schwefelsäurefabrikation geschieht entweder in kleinen Schachtöfen (*kilns*) oder in Herdöfen auf Herden. Die Schachtöfen haben unten eine seitliche Oeffnung zum Ausziehen der gerösteten Erze, oben eine seitliche Oeffnung zum Einwerfen der Erze, ausserdem an der Vorderseite, in verschiedener Höhe, kleinere Oeffnungen, um durch dieselben mittelst eiserner Stangen dem Niedergehen der Erze zu Hülfe kommen, auch erforderlichenfalls noch Luft eintreten lassen zu können. Sämmtliche Oeffnungen sind durch eiserne Thüren verschliessbar. In neuerer Zeit hat man angefangen, den Oefen einen Rost zu geben, dessen oben platte Stäbe drehbar sind, so dass man im Stande ist, den Raum zwischen den Stäben zu erweitern oder zu verengern. Von dem Gewölbe, das die Oefen überspannt — es liegen mehrere Oefen nebeneinander — gehen eiserne Abzugsröhren in die erste Bleikammer, ausser diesen ist ein Abzugsrohr ins Freie vorhanden, das nur beim Anheizen der Oefen benutzt wird. Nachdem die Oefen durch Anheizen glühend geworden sind, und das nach und nach eingeworfene Erz in Brand gekommen ist, fährt dies von selbst fort zu brennen, vorausgesetzt, dass es Schwefelkies oder doch reich genug an Schwefelkies ist. Es wird unten eine Abbildung solcher Oefen folgen. Selbstverständlich müssen die Erzstücke für die Schachtöfen eine passende Grösse haben. Bei zu grossen Stücken würde zuviel Luft durch die Oefen gehen, in Folge davon Abkühlung erfolgen, und die Stücken würden sehr unvollständig abrösten; bei zu kleinen Stücken würde nicht genug Luft das Erz durchziehen, der Ofen würde sich versetzen, das entzündete Erz verlöschen. Um Erzklein in Schachtöfen rösten zu können, knetet man dasselbe mit Thon zu einer plastischen Masse, aus welcher dann Stücken von passender Grösse geformt werden.

Den Herdöfen giebt man jetzt meistens die Einrichtung von Muffelöfen, das heisst, die mit einem niedrigen, etwa 15 Zoll hohen Gewölbe überspannte Sohle des Ofens, der Herd, wird von unten geheizt, und die Feuergase ziehen dann über das Gewölbe, ehe sie in den Schornstein treten. Von dem Gewölbe gehen Oeffnungen in einen Canal, von welchem ab man die schweflige Säure der ersten Kammer zuführt. Um das Abrösten möglichst vollständig zu erreichen, wendet man neuerlichst Herde von sehr bedeutender Länge an, bis 40 Fuss lang, bei 6 bis 7 Fuss Breite, die man auch wohl aus terrassenartigen Abtheilungen bestehen lässt. Die Erze kommen dann zunächst auf den hintersten Theil des Herdes und werden von da ab, durch Thüröffnungen an der Seite des Ofens, immer weiter nach vorn geschoben, so dass sie 6 bis 12 Stunden auf dem Herde verweilen. Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass man in dem Maasse, als man vorn das abgeröstete Erz herauszieht und das Erz von hinten nach vorn weiter schiebt, stets neues Erz hinten nachgiebt. In solchen langen Herdöfen soll man die Kiese bis auf 2 Procent Schwefel abrösten können (Imeary und Richardson, auch Spence [1]). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass

[1]) Polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 449 (mit Abbildungen); Wagner's Jahresber. 1859, S. 187. 1862, S. 203.

sich durch Einwirkung des Eisenoxyds des abgerösteten Erzes auf das Gemenge von schwefliger Säure und Luft schon auf dem Herde etwas Schwefelsäure bildet (Seite 526). Selbstverständlich lassen sich auf Herden Erze von jeder Beschaffenheit rösten.

Bei der Verwendung von Kiesen, oder überhaupt schwefelhaltigen Erzen (auch Zinkblende wird verwandt) zur Schwefelsäurefabrikation muss man berücksichtigen, dass die schweflige Säure mit einer grösseren Menge von Stickstoffgas gemengt, in die Kammern gelangt, als bei der Benutzung von Schwefel. Der Sauerstoff der Luft hat nicht allein den Schwefel zu schwefliger Säure zu oxydiren, sondern auch das mit dem Schwefel verbundene Metall in Oxyd zu verwandeln. Beim vollständigen Abrösten von Schwefelkies z. B., bleibt rothes Eisenoxyd zurück. Man macht deshalb, zur Ausgleichung, die Kammern grösser, hat Kammersysteme, welche über 100,000 Cbf. fassen.

Es wurde schon oben angedeutet, dass die mittelst schwefelhaltiger Erze gewonnene Schwefelsäure nicht die Reinheit der mittelst Schwefel gewonnenen Säure hat. Der Grund hiervon ist, dass die Erze fast immer kleine, durch die Analyse oft nicht erkennbare Mengen von Selen, Arsen, Antimon, Quecksilber, Thallium enthalten, welche, oder deren Oxydationsproducte, mit der schwefligen Säure in die Bleikammern gelangen. Man lässt nun allerdings die schweflige Säure, oder das Gemenge von dieser und Untersalpetersäure, zunächst in eine kleine Vorkammer treten, damit sich darin die leichter condensirbaren Körper, so Selen, Quecksilber, Antimonoxyd, arsenige Säure und der mechanisch fortgerissene Erzstaub ablagern (sie bilden hier, von Schwefelsäure durchdrungen, einen Schlamm, den Schlamm der Bleikammern, der, wenn er selenhaltig ist, gewöhnlich Selenschlamm genannt wird), aber ein Theil davon gelangt doch in die Hauptkammer, und namentlich ist es die arsenige Säure, welche das Fabrikat in einer Weise verunreinigt, dass es ohne vorherige Reinigung gar nicht verkäuflich ist. Die Reinigung geschieht durch Behandeln der, wenn nöthig noch etwas verdünnten Kammersäure, mit Schwefelwasserstoffgas, das man meistens aus verdünnter Schwefelsäure und Schwefeleisen entwickelt, wozu die unreine Säure der Vorkammer verwandt werden kann. Als Nebenproduct resultirt dann Eisenvitriol. Auch durch Schwefelbarium, das man feinzertheilt der Säure zusetzt, kann die Reinigung bewerkstelligt werden (BaS und HO, SO_3 geben HS und BaO, SO_3), der schwefelsaure Baryt lagert sich mit den, durch den Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelverbindungen ab. Die so mit Schwefelwasserstoff gereinigte Säure ist auch frei von Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetriger Säure und von schwefliger Säure, da auch diese zersetzt werden. Soll die Schwefelsäure zur Bereitung von Sulfat für den Sodaprocess dienen, das heisst zur Zersetzung von Kochsalz für diesen Process, so braucht allerdings eine Reinigung nicht stattzufinden, aber man muss dann nicht vergessen, dass die bei der Zersetzung des Kochsalzes resultirende Salzsäure arsenhaltig wird, nämlich Chlorarsen enthält, was nur für deren Verwendung zur Fabrikation von Chlorkalk nicht schadet [1]).

[1]) **Hofmann** erzählt einen interessanten Fall, welcher beweist, wohin das Arsen der Schwefelkiese schliesslich gelangen kann. Es wurde Brod arsenhaltig befunden; das Brod war nicht durch Gährung zum Aufgehen gebracht, sondern durch

Das specielle Verfahren zur Fabrikation der Schwefelsäure aus kiesigen Erzen, wie es auf der Okerhütte befolgt wird, theilt Knocke mit [1]); es mag hier eine Stelle finden, als Beispiel der praktischen Ausführung der im Vorstehenden erläuterten Principien.

Die Erze, welche auf der Okerhütte zur Schwefelsäurefabrikation verwandt werden, bestehen aus etwa 80 Proc. Schwefelkies und 20 Proc. Kupferkies und enthalten gegen 50 Proc. Schwefel. Ein System von drei Kammern hat sich am besten bewährt, einer kleineren Vorkammer, einer Hauptkammer und einer über dieser liegenden Bodenkammer. Bei der Fabrikanlage von 1854, mit 8 Röstöfen (s. unten) sind die Dimensionen: Vorkammer: Länge 9 Fuss, Breite $14^1/_3$ Fuss, Höhe $11^5/_6$ Fuss; Hauptkammer: L. 83′, Br. $24^1/_2$′, H. $11^5/_6$′; Bodenkammer: L. 87′, Br. 5′, H. $3^5/_6$′, Der Rauminhalt beträgt also etwa 26000 Cbf. Ein später erbautes System hat eine Capacität von 38500 Cbf.

Die Hauptkammer ist mit der Vorkammer durch ein Bleirohr von 18 bis 20 Zoll Weite verbunden, nämlich von der Weite des eisernen Rohrs, durch welches der Vorkammer die schweflige Säure aus den Röstöfen zugeleitet wird. Die Bodenkammer steht mit der Hauptkammer durch ein senkrechtes 9zölliges Bleirohr in Verbindung, worin ein Geschütz zum Reguliren des Zuges angebracht ist. Aus der Bodenkammer führt ein 8zölliges Bleirohr ins Freie.

Um den Gang des Processes in den Kammern beurtheilen zu können, befinden sich an einer der langen Seiten derselben, im Inneren, Tische, von deren an die Wand reichenden Platten ein Bleirohr die Säure, welche sich darauf ansammelt, nach Aussen in ein Becherglas ergiesst, zur Beurtheilung der Concentration und Beschaffenheit. Vorkammer und Bodenkammer haben je einen solchen Tisch; in der Hauptkammer sind so viele vorhanden, als Abtheilungen vorhanden sind. Diese Kammer ist nämlich durch Scheidewände von 2′ Höhe in zwei bis vier Abtheilungen getheilt, damit man bei etwaigen Reparaturen im Boden nicht nöthig hat, die Säure aus der ganzen Kammer abzulassen. Oeffnungen von zwei Fuss Durchmesser in der Decke und in dem Boden der Kammern, durch Bleikapseln und Wasserverschluss gedichtet, gestatten in die Kammern zu kommen.

An derjenigen Seite der Hauptkammer, nach welcher der Boden derselben einige Zoll Neigung hat, communicirt dieselbe durch vom Boden abgehende Bleiröhren mit ausserhalb der Kammer stehenden, einen Fuss hohen und weiten Bleitöpfen; sie dienen, um den Stand der Säure in der Kammer zu erkennen, und aus ihnen wird die Säure abgeleitet. Die Säure aus der Bodenkammer fliesst in die Hauptkammer.

Die Schachtöfen (*kilns*), zum Rösten der Erze, sind $6^1/_4$ Fuss hoch und haben die Gestalt einer umgekehrten, abgestutzten Pyramide, nämlich oben einen Durchmesser von 4 Fuss, unten von 2 Fuss. Fig. 148, 149, 150, 151 giebt Vorderansicht, Seitenansicht und die entsprechenden Durchschnitte.

Zwei Reihen von je zwei oder vier Oefen stossen mit der Rückenwand aneinander, *a* und *b* sind Oeffnungen zum Ausziehen des gerösteten Erzes; *f* Oeffnungen zum Einwerfen des Erzes; *c*, *d*, *e*, *i* Oeffnungen zum Durchrühren des Erzes und um eventuell Luft eintreten lassen zu können, wozu

Soda und Salzsäure, die Salzsäure war mittelst arsenhaltiger, aus arsenhaltigem Schwefelkies bereiteter Schwefelsäure gewonnen. [1]) Polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 181.

deren Thüren mit Schiebern versehen sind. *g* sind die sogenannten Salpetercanäle, die Canäle, in welche eiserne Kästen mit Chilesalpeter und Schwe-

Fig. 148.

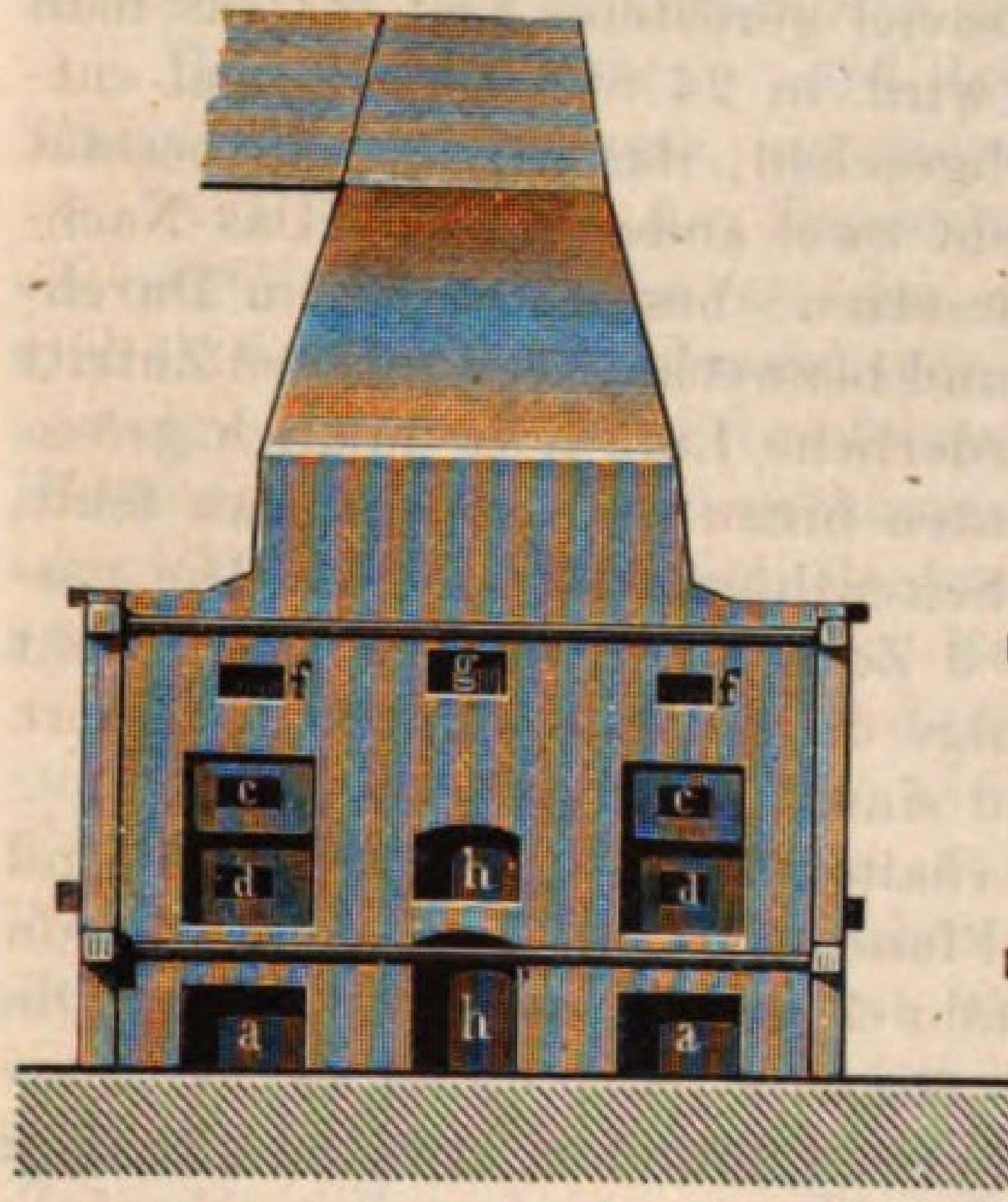


Fig. 149.

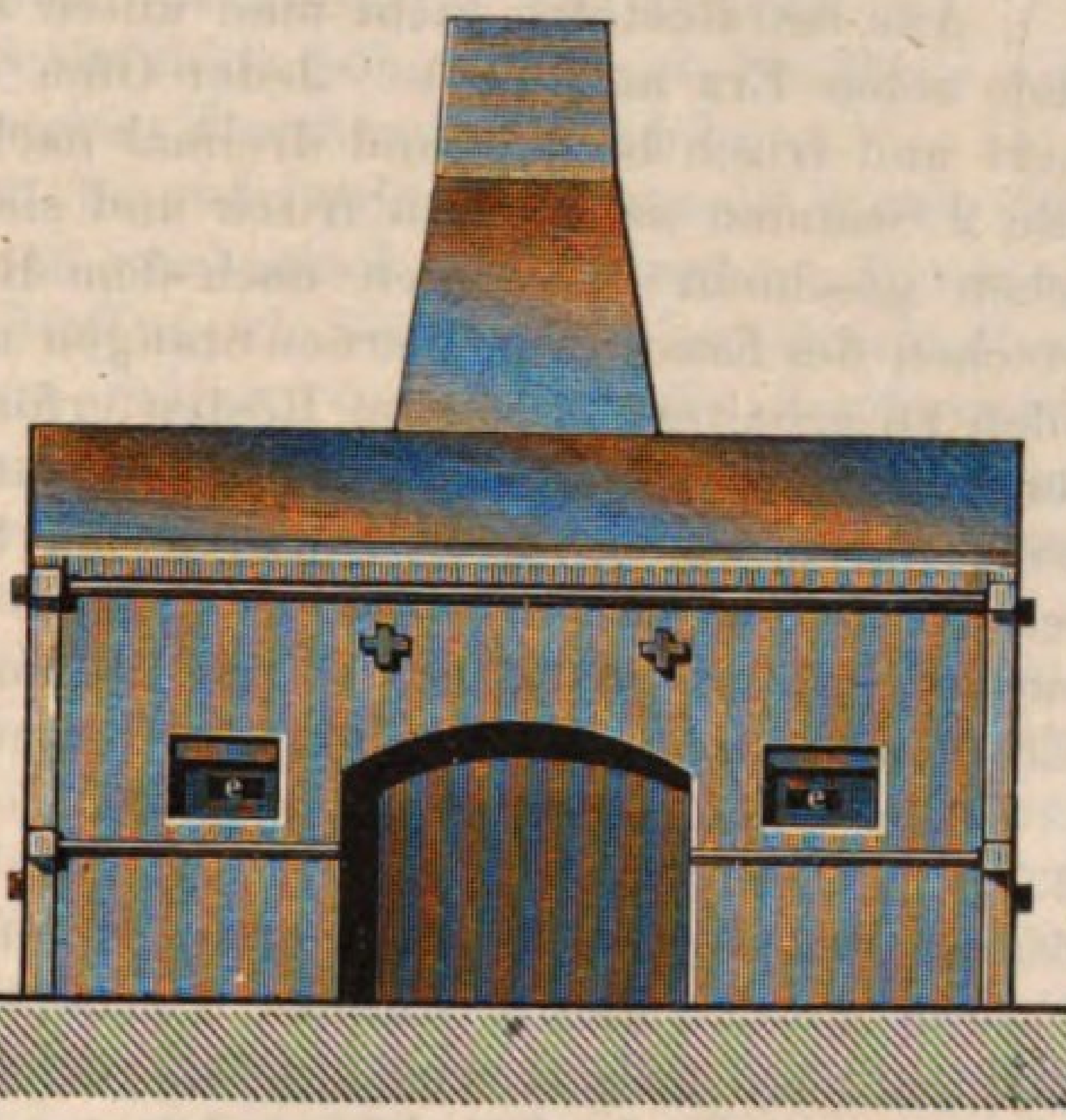


Fig. 150.

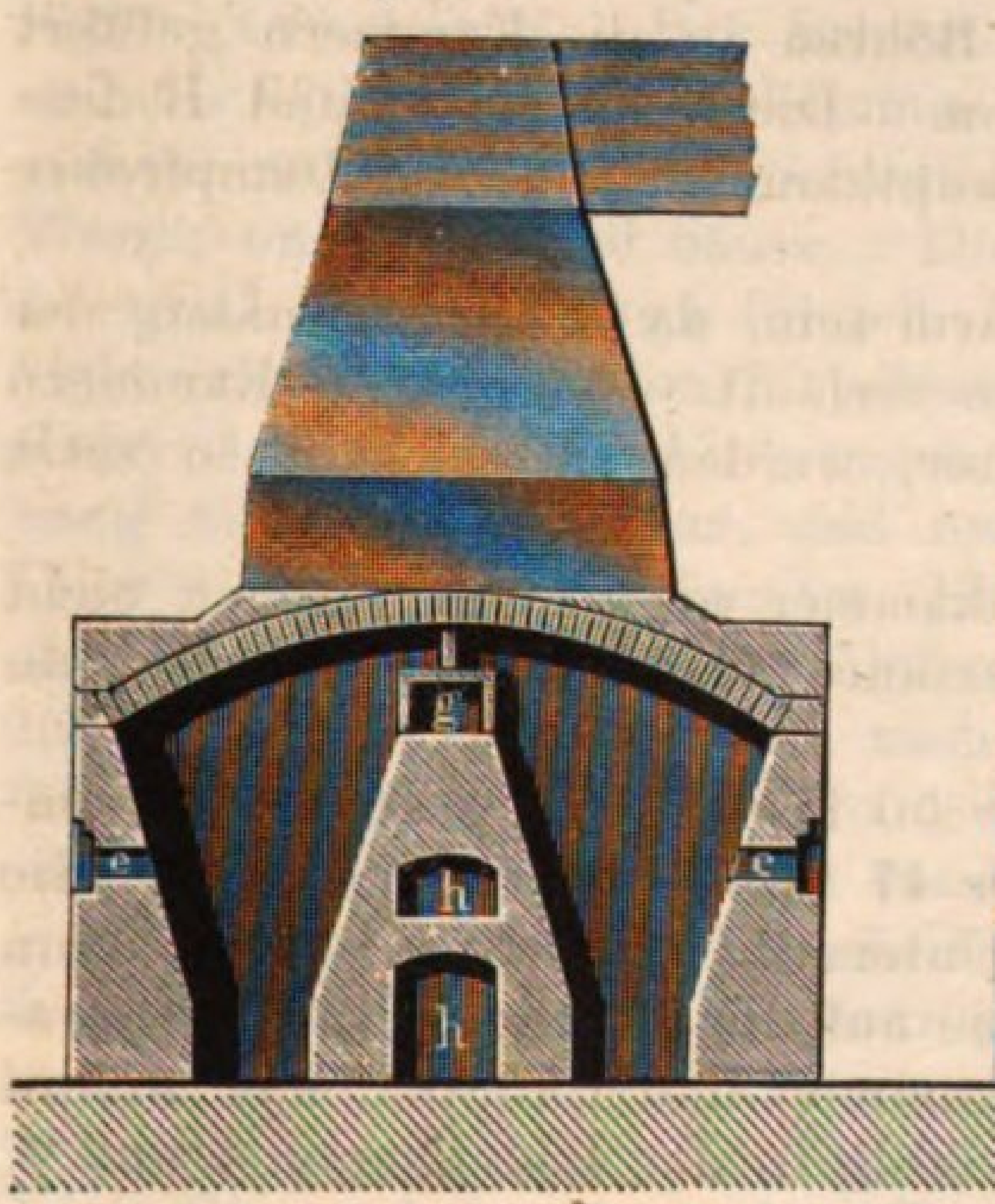
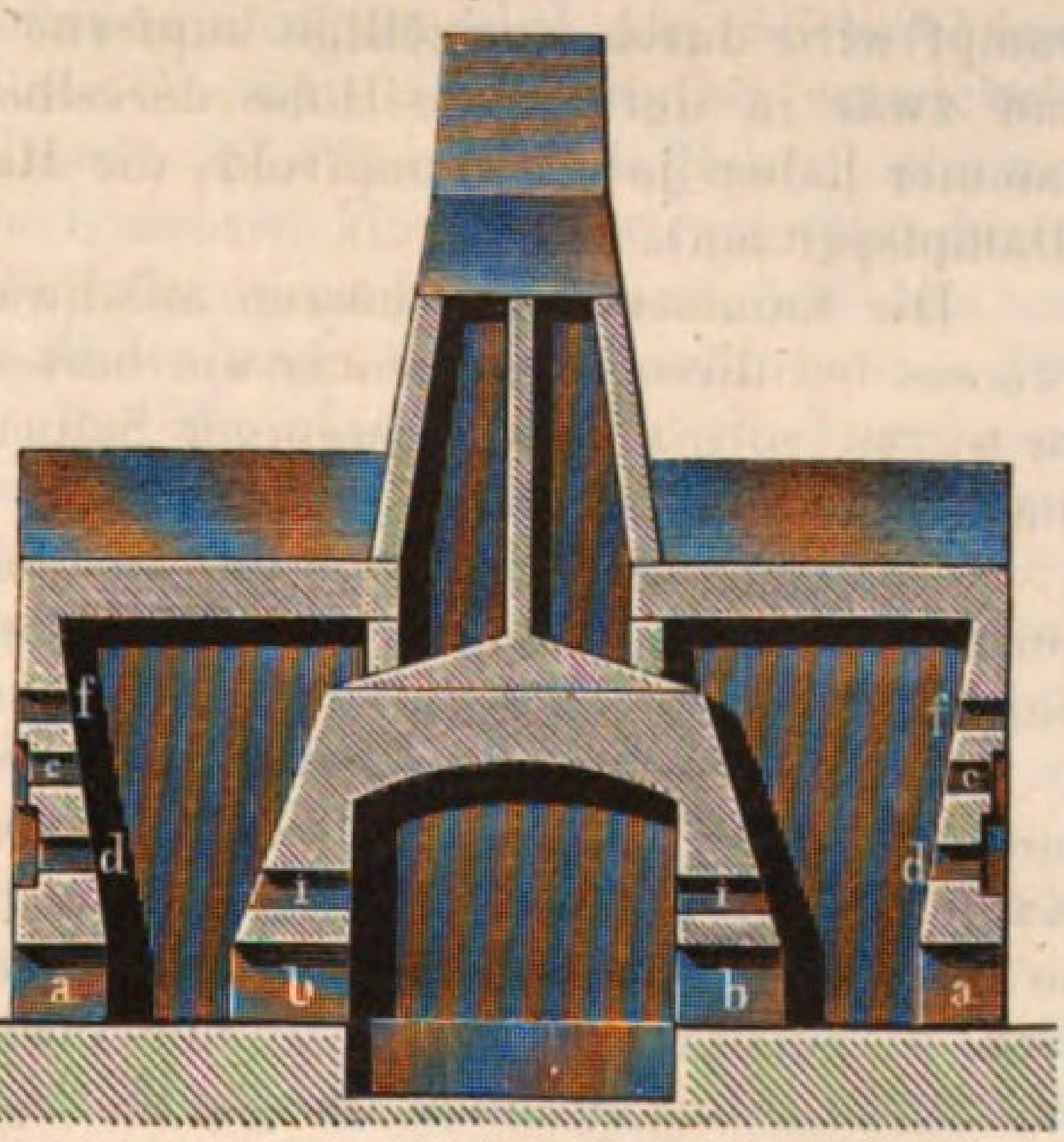


Fig. 151.



felsäure kommen. Für je zwei Oefen ist, wie man sieht, ein solcher Canal vorhanden, der oben zwischen den Schächten so liegt, dass er die zur Entwicklung der Salpetersäure erforderliche Temperatur erhält. *h* sind Räume, um vorräthige gefüllte Salpeterkästen einzustellen.

Die über dem Hauptgewölbe vereinigte schweflige Säure und Salpetersäure wird durch gusseiserne Röhren von 18 bis 20 Zoll Durchmesser und einen Zoll Wandstärke der Vorkammer zugeführt. Für je vier Oefen ist ein Röhrenstrang vorhanden, der eine Länge von 24 bis 32 Fuss hat, da es nicht gut ist, wenn die Kilns der Kammer zu nahe stehen, auch durch grössere Länge der Zug gefördert wird. Verschliessbare Oeffnun-

gen auf der oberen Seite der Röhren machen es möglich, dieselben zu reinigen. Es sammelt sich in denselben eine concentrirte Schwefelsäure an, die viel salpetrige Säure enthält und violett gefärbt ist [1]).

Aus den Röstöfen zieht man unten soviel geröstetes Erz aus, als man oben rohes Erz nachwirft. Jeder Ofen wird in 24 Stunden dreimal entleert und frisch besetzt und dreimal nachgesehen, das heisst, man besetzt alle 2 Stunden zwei Oefen frisch und sieht zwei andere nach. Das Nachsehen geschieht 4 Stunden nach dem Besetzen, besteht in einem Durchbrechen des Erzes mit eisernen Stangen und bezweckt, der Luft den Zutritt offen zu erhalten. Die zum Rösten erforderliche Luft tritt nämlich grösstentheils durch das geröstete Erz von unten hinzu; was noch etwa fehlt, wird durch die Schieberöffnungen der Seitenthüren zugeführt. Die passendste Grösse der Erzstücken ist 2 bis 3 Zoll; bei dickeren Stücken geht zuviel Luft hindurch, und es tritt in Folge davon Abkühlung ein; feinere Erze lassen zu wenig Luft hindurch und sintern öfters zusammen [2]).

Die gusseisernen Salpeterkasten erhalten durchschnittlich 4 Pfund 2 Loth Salpeter (Chilesalpeter) und 3 Pfund 19 Loth Schwefelsäure von 60^0 B., was auf 1 Aeq. Salpeter ohngefähr $1^1/_4$ Aeq. Säure beträgt. Die Kasten werden alle 4 Stunden erneuert, so dass jeder Canal in 24 Stunden sechsmal besetzt wird. Man röstet in 24 Stunden etwa 54 Ctr. Erz ab und verbraucht 100 Pfund Salpeter.

Ein Dampfkessel liefert Dampf von 4 Atmosphären Spannung. Der Dampf wird durch zweizöllige kupferne Röhren in die Kammern geführt und zwar in der halben Höhe derselben. Die Vorkammer und Bodenkammer haben je ein Dampfrohr, die Hauptkammer hat drei Dampfrohre (Dampfspritzen).

Die Kammerwände müssen milchwarm sein, da erfahrungsmässig der Process bei dieser Temperatur am besten verläuft. Werden die Kammern zu warm, so nimmt man weniger Salpeter, werden sie zu kalt, so setzt man mehr Salpeter ein.

Die Dämpfe, welche aus der Bodenkammer entweichen, dürfen nicht röthlich sein, es ist sonst zuviel Salpetersäure vorhanden, man bricht an Salpeter ab.

Die Säure muss in der Vorkammer 50 bis 52^0 B., in der Hauptkammer 48 bis 50^0 B., in der Bodenkammer 47 bis 48^0 B. zeigen. Wird die Kammersäure stärker, so absorbirt sie Untersalpetersäure; man lässt dann so lange mehr Dampf einströmen, bis sie auf die erforderliche Concentration herabgekommen ist. In der Vorkammer und Hauptkammer nimmt die Säure in 24 Stunden um $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll, in der Bodenkammer um $^1/_8$

[1]) In den Leitungsröhren der Schwefelsäurefabrik der Freiberger Hütten fand Reich grosse Krystalle einer Verbindung von Schwefelsäure und arseniger Säure, der Formel AsO_3, SO_3 entsprechend.

[2]) Neu erbaute Kilns werden durch allmälig verstärktes Holzfeuer, das man auf der Ofensohle entzündet hat, angewärmt, hieraus wird bis 3 Zoll unter der Thür *f* geröstetes Erz eingebracht, und auf diesem so lange ein starkes Flammenfeuer unterhalten, bis die Ofenwände, und namentlich das Gewölbe, rothglühend geworden; dann schüttet man rohes Erz auf das geröstete Erz, es entzündet sich durch die Ofenhitze und das Holzfeuer und röstet ab. Die Dämpfe leitet man so lange ins Freie (wozu ein besonderes Abzugsrohr vorhanden), als noch das Holz brennt. Ist dies abgebrannt und ist das Erz in vollständiges Glühen gekommen, so werden die Gase und Dämpfe den Kammern zugeführt.

bis $^1/_4$ Zoll zu. Nimmt die Säure in den Kammern nicht zu, so ist dies ein Beweis, dass zuviel Luft in dieselbe gekommen ist, man öffnet dann die Deckel der Kammer etwas, um durch schweflige Säure die Luft auszutreiben; natürlich unterbleibt dann das Einsetzen von Salpeter [1]).

Bei ruhigem Wetter wird das Geschütz höher geöffnet, bei Wind und Sturm mehr geschlossen, um zu raschen Durchzug zu verhüten.

Auf dem Boden der Kammern, besonders der Vorkammer, lagert sich ein röthlicher Schlamm ab, der aus mechanisch fortgerissenem Erzstaub und verflüchtigten condensirbaren Stoffen, wie Schwefel, Selen, Quecksilber, arseniger Säure und Schwefelsäure-Salzen von Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxydul besteht (Selenschlamm). Aber auch die Säure der Kammern ist nicht rein, sondern enthält namentlich eine erhebliche Menge von arseniger Säure, so dass sie ohne Reinigung nicht brauchbar ist.

Die Reinigung geschieht durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas. Die Säure kommt dazu in eine bleierne Fällpfanne von 10′ Länge, 5′ Breite, 2′ 8″ Tiefe und wird darin bis 46^0 B. verdünnt. Nachdem der in einem Wasserverschlusse stehende bleierne Deckel auf die Pfanne gesetzt ist, wird die Säure auf 60^0 R. erwärmt und nun so lange Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, bis sie milchig erscheint. Dann lässt man sie 6 Stunden lang sich klären und leitet sie durch einen Heber in das Reservoir für die weitere Verarbeitung. Der Bodensatz kommt auf eine Filtrirvorrichtung, welche aus vier bleiernen Sieben besteht, zwischen deren doppelten Böden Asbest liegt. Das Schwefelwasserstoffgas wird aus Schwefeleisen und der Säure aus der Vorkammer, welche dazu rein genug ist, entwickelt; man verwendet 10 Pfund Schwefeleisen, 35 Pfund durch Dampf erhitztes Wasser und 30 Pfund Säure. Die Gasentwicklungs-Apparate (Maschinen genannt), von denen vier für jede Fällpfanne vorhanden sind, bestehen aus bleiernen Cylindern von $2^3/_4$ Fuss Höhe und 2 Fuss Durchmesser. Die obere Oeffnung zum Einbringen der Materialien ist durch Verschraubung dicht verschliessbar, und unten ist eine Röhre zum Ablassen der Eisenvitriol-Lösung vorhanden. Das bleierne Gasleitungsrohr, welches von oben abgeht, endet in der Fällpfanne in ein Viereck, das an vielen Stellen durchbohrt ist, um das Gas nach allen Seiten hin ausströmen zu lassen. Das überschüssige Gas entweicht durch ein Bleirohr im Pfannendeckel in einen hohen Schlot, oder man zündet es an.

Ueber die weitere Verarbeitung der gereinigten Säure ist Besonderes nicht zu sagen. Die Säure gelangt aus dem Reservoir in die bleiernen, 18 Zoll tiefen Concentrationspfannen, von denen vier vorhanden sind, jede folgende 2 Zoll tiefer liegend als die vorhergehende. Die erste und dritte Pfanne haben besondere Feuerungen, die vierte wird von der Feuerung der Platinblase geheizt, welche unmittelbar davor und darunter liegt. Alle Pfannen stehen durch Bleiröhren mit Hähnen und durch Heber mit einander in Verbindung. Der Zufluss der Säure wird so regulirt, dass die Säure in der ersten Pfanne 48^0 B., in der zweiten 54^0 B. und in der

[1]) Soll ein neues Kammersystem in Betrieb gesetzt werden, so prüft man, ob der Boden dicht ist, indem man die Kammern 6 Zoll hoch mit Säure füllt; dann lässt man einige Tage lang nur schweflige Säure hindurchgehen, um die Luft zu verdrängen, setzt hierauf nach und nach Salpeter ein und lässt Wasserdampf eintreten und legt mit diesen allmälig zu bis die Kammerwände milchwarm geworden sind und die Säure sich vermehrt.

dritten 60° B. zeigt. In der vierten nimmt die Concentration nicht zu (siehe unten).

Aus der vierten Pfanne wird die Säure durch eine Bleiröhre mit Hahn der Platinblase zugeführt und in dieser bis 66° B. concentrirt. Die Blase ist mit dem bekannten Heber zum Ablassen der Säure und mit einem Helme versehen, der die Säuredämpfe in ein bleiernes Kühlrohr leitet. Als Erkennungsmittel der Concentration dient theils ein Platinschwimmer, theils die Concentration der verdampfenden und verdichteten Säure. Mit dem Ende des Hebers ist eine 50 Fuss lange, $1^1/_2$ Zoll weite, im Wasser liegende Bleischlange verbunden und aus dieser ergiesst sich die gekühlte Säure in die Ballons. In der Blase pflegt ein halber Ballon Säure zurückzubleiben, zu dieser lässt man aus der Pfanne wieder so viel 60-grädige Säure fliessen, als zu einem Ballon erforderlich ist. Zum Heizen der Blase dient Holz (dünnes, Wasen); die Benutzung von Steinkohlen ist aufgegeben, weil die Blase dabei sehr litt. In 24 Stunden werden etwa 46 Centner Säure von 66° B. producirt. Die Ballons wiegen ohngefähr 15 Pfund und fassen 200 Pfund Säure. Sie werden in Weidenkörbe mit Stroh verpackt, mit einem in geschmolzenen Schwefel getauchten Pfropfen aus gebranntem Thon verschlossen, dieser wird mit Thon überkleidet und mit einem leinenen Lappen überbunden. Die destillirte Säure, von durchschnittlich 15° B., wird hauptsächlich zur Fabrikation von Kupfervitriol benutzt.

Soll die Säure als 60grädige verkauft oder verbraucht werden, so dient die letzte der bleiernen Concentrationspfannen, welche dann nicht geheizt ist, weil die Platinblase nicht geheizt wird, als Kühlpfanne. Aus ihr lässt man dann die Säure durch die Blase hindurch und durch deren Heber und Kühlvorrichtung in die Ballons fliessen. Man producirt in 24 Stunden 54 bis 60 Centner solcher Säure.

Im Jahre 1857 wurden mittelst 16 Röstöfen circa 32,000 Centner Kiese verarbeitet und daraus so viel Rohsäure erhalten, als 17,100 Centnern Säure von 66° B. entspricht. Es resultirten also aus $3^3/_4$ Centner Erz etwa 2 Centner Säure [1]) und da der Kammerraum ohngefähr 55,000 Cubikfuss betrug, so lieferten $3^1/_4$ Cubikfuss Kammerraum 1 Centner Säure im Jahre. Da wie früher erwähnt, die Kiese gegen 50 Proc. Schwefel enthalten, so kommen nach dem Ertrage an Schwefelsäure nur 16 Proc. zur Verwerthung [2]), also 32 Proc. des Schwefelgehalts der Kiese. Der Aufwand an Chilesalpeter erscheint sehr erheblich, da er 11,5 Proc. des Schwefels beträgt. Man will jetzt eine passende Vorrichtung zum Verdichten der Untersalpetersäure anbringen, die frühere unzweckmässige hat man aufgeben müssen.

In neuerer Zeit hat sich den kiesigen Erzen noch ein Material zur Erzeugung von schwefliger Säure für den Schwefelsäureprocess zugesellt, nämlich die schwefelhaltige Masse, welche bei der Reinigung des Leuchtgases nach Hills' Verfahren resultirt. Nach diesem Verfahren wird das Leuchtgas, um es vom Schwefelwasserstoff zu befreien, über ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Sägespähnen geleitet. Es entsteht Schwefeleisen unter Ausscheidung von Schwefel. Hat das Gemenge seine Wirksamkeit

[1]) In der Abhandlung steht aus $4^1/_2$ Centner Erz. — [2]) In der Abhandlung steht 15 Procent.

verloren, so setzt man es der Luft aus, wobei sich unter Ausscheidung einer neuen Menge von Schwefel wiederum Eisenoxydhydrat bildet, ohne dass, auffallender Weise, eine beachtenswerthe Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet wird. Das Gemenge ist also wiederum brauchbar zur Reinigung des Gases. Wenn aber in demselben der Schwefelgehalt nach und nach bis auf etwa 40 Proc. gekommen ist, so kann es nicht mehr benutzt werden, nunmehr dient es zur Erzeugung von schwefliger Säure, indem man es in einem Herdofen verbrennt.

Da schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt, wenn sie mit Kieselsäure (gepulvertem Quarz oder Sand) geschmolzen werden, die Schwefelsäure entlassen, zerlegt in schweflige Säure und Sauerstoffgas, so hat man empfohlen, auf diese Weise schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrikation darzustellen. Das Verfahren scheitert an der zu hohen Temperatur, welche für die Zersetzung erforderlich ist. Wo Zinkvitriol (schwefelsaures Zinkoxyd) in bedeutender Menge abfällt und nicht direct zu verwerthen ist, wird man denselben so verwerthen können, dass man durch Glühen schweflige Säure und Sauerstoffgas daraus entwickelt und diese in die Kammer leitet, sollte man nicht vorziehen, durch Wechselzersetzung mit Kochsalz daraus Glaubersalz (schwefelsaures Natron) und Chlorzink (für das Imprägniren von Eisenbahnschwellen) zu gewinnen.

Bei dem üblichen Sodaprocesse, dem Processe der Verwandlung von schwefelsaurem Natron in kohlensaures Natron, nach Leblanc, findet sich der Schwefel der Schwefelsäure, in dem Rückstande vom Auslaugen der rohen Soda als Schwefelcalcium. Wird dieser Rückstand nicht benutzt, so geht natürlich der ganze Schwefelgehalt der zur Zerlegung des Kochsalzes aufgewandten Schwefelsäure verloren. Man hat nun vielfach versucht, denselben wiederum zur Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, hat z. B. aus demselben durch Kohlensäure oder Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt, dies verbrannt und die dabei entstehende schweflige Säure in die Bleikammern geleitet. Das Verfahren hat bislang nicht Eingang in die Fabriken gefunden (siehe Soda), eben so wenig das Verfahren, durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle Schwefelcalcium darzustellen, dies durch Kohlensäure oder Salzsäure zu zerlegen und das Schwefelwasserstoffgas zu verbrennen.

Auch die Vorschläge, die Schwefelsäure auf ganz andere Weise zu fabriciren, als die übliche, nämlich ohne Bleikammern und ohne die Anwendung von Salpetersäure oder anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, sind bislang nur Vorschläge geblieben. Die bemerkenswerthesten oder interessantesten finden sich in dem Folgenden zusammengestellt [1]).

Schwefelsaures Bleioxyd, in Wasser gerührt, wird durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; es entstehen verdünnte Schwefelsäure und Schwefelblei (PbO, SO_3 und HS geben: HO, SO_3 und PbS). Auf diese Weise Schwefelsäure zu fabriciren, hat Keller empfohlen. Das resultirende

[1]) Es ist überflüssig, die Literatur speciell anzugeben; die betreffenden Abhandlungen sind in den technischen Journalen der letzten Jahre und in Wagner's Jahresbericht enthalten, in letzterem auch der Nachweis der Quellen. Vortrefflich für den Zweck auch: Reports by the Juries etc. Chemical Products and Processes, by A. W. Hofmann.

Schwefelblei verwandelt sich bei vorsichtigem Rösten wieder in schwefelsaures Bleioxyd, das unter Wasser gemahlen und abermals durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird u. s. f. Für die erstmalige Zersetzung dient das schwefelsaure Bleioxyd, was als Abfallsproduct aus Färbereien und Druckereien zu erhalten ist, oder aber durch Rösten von Bleiglanz dargestelltes schwefelsaures Bleioxyd. Selbstverständlich muss das Schwefelwasserstoffgas auf billige, praktisch ausführbare Weise gewonnen werden (siehe oben). — Auf die Umsetzung von schwefelsaurem Kalk und Chlorblei zu schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorcalcium (CaO, SO_3 und $PbCl$ geben: PbO, SO_3 und $CaCl$) und die Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds durch Salzsäure in Schwefelsäurehydrat und Chlorblei (PbO, SO_3 und HCl geben: HO, SO_3 und $PbCl$) gründet sich v. Seckendorff's und Shank's Verfahren zur Schwefelsäurefabrikation. Sie lassen auf fein zertheilten, in vielem Wasser aufgerührten Gyps Chlorblei einwirken und zersetzen das entstandene schwefelsaure Bleioxyd durch Salzsäure von 21^0 B., die bei dem Sodaprocesse in bedeutender Menge resultirt. Das Chlorblei wird dann wiederum zur Zerlegung von Gyps benutzt. Das höchst interessante Verfahren ist in England in grösserem Maassstabe versucht worden, man hat es indess aufgeben müssen wegen der Schwierigkeit, die Schwefelsäure vollständig vom Blei zu befreien. — Auf den ersten Blick weniger praktisch ist das von Margueritte vorgeschlagene Verfahren. Nach demselben wird phosphorsaures Bleioxyd durch Salzsäure zersetzt und so Chlorblei und eine Lösung von Phosphorsäure erhalten. Die Lösung, unter Zusatz von Gyps eingedampft, liefert eine Masse, welche bei Rothglühhitze Schwefelsäure ausgiebt, mit Zurücklassung von phosphorsaurem Kalk. Die Schwefelsäure wird verdichtet, der phosphorsaure Kalk, nachdem er mit Wasser fein gemahlen ist, wird durch das Chlorblei zerlegt, nämlich in phosphorsaures Bleioxyd verwandelt, das dann wiederum mit Salzsäure behandelt wird u. s. w. — Hahner und später Macferlane haben vorgeschlagen, schweflige Säure unter Mitwirkung von Wasser durch Chlor in Schwefelsäure zu verwandeln, ein Process, der bekanntlich im Kleinen mit der grössten Leichtigkeit auszuführen ist (SO_2 und HO und Cl geben: HO, SO_3 und HCl). Das Chlor wird aus Salzsäure durch Braunstein entwickelt und gleichzeitig mit der auf irgend eine Weise erzeugten schwefligen Säure und Wasser zusammengebracht, z. B. in Coaksthürmen. Es resultirt ein Gemenge von 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Salzsäure, das ohne Weiteres zur Zersetzung des Kochsalzes für den Sodaprocess brauchbar ist, oder aus welchem man die Salzsäure abdestillirt, um reine Schwefelsäure zu erhalten.

Schliesslich ist noch des von Persoz empfohlenen sehr interessanten Verfahrens der Schwefelsäurefabrikation zu gedenken, das sich dem üblichen Verfahren eng anschliesst, indem schweflige Säure durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt wird, das aber die Bleikammern entbehrlich zu machen und den Verlust an Salpetersäure vollständig zu beseitigen trachtet. Das Verfahren gründet sich darauf, dass beim Einleiten von Schwefligsäuregas in verdünnte heisse Salpetersäure Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas (Seite 431) und dass das Stickstoffoxyd beim Zusammentreffen mit Luft und Wasser verdünnte Salpetersäure giebt (Seite 431). Persoz leitet nun Schwefligsäuregas, das auf irgend eine Weise erzeugt ist, in hinreichend verdünnte, auf

100^0 C. erhitzte Salpetersäure und lässt das entweichende Stickstoffoxydgas mit atmosphärischer Luft gemengt in den sogenannten Regenerator treten, einen stehenden Cylinder, der mit Coaksstücken gefüllt ist, über welche Wasser rieselt. Die in dem Regenerator entstandene verdünnte Salpetersäure sammelt sich in einem unter demselben stehenden Gefässe an und wird wieder zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure benutzt. Das Verfahren scheitert an dem Mangel an einem geeigneten, widerstandsfähigen Materiale zu den Gefässen für den Process.

Die englische Schwefelsäure des Handels ist, wie das Vitriolöl, eine etwas dickflüssige, farblose, oder von hineingefallenen organischen Substanzen bräunlich gefärbte, ätzende, saure Flüssigkeit. Beim Eingiessen derselben in Wasser hört man nicht das zischende Geräusch, wie es das Vitriolöl hervorbringt, es findet bedeutende Temperaturerhöhung statt, aber doch nicht so bedeutende wie beim Vitriolöl. Immerhin muss aber das Verdünnen durch Wasser mit den bei Vitriolöl angegebenen Vorsichtsmaassregeln geschehen, das heisst man darf nicht das Wasser zu der Säure geben, sondern muss die Säure in einem dünnen Strahle in das bewegte Wasser giessen [1]). Bei dem Verdünnen trübt sich das Gemisch und es lagert sich allmälig ein weisser Bodensatz ab; dadurch unterscheidet sie sich ebenfalls von dem Vitriolöl, vorausgesetzt dass dies nicht aus englischer Schwefelsäure bereitet ist (Seite 523). Die Trübung rührt von schwefelsaurem Bleioxyd her, das in der concentrirten Säure stets vorhanden ist, in der verdünnten aber nicht gelöst bleibt.

Die Ursache der geringeren Wärmeentwicklung beim Vermischen der englischen Schwefelsäure mit Wasser ist, dass die englische Schwefelsäure nicht wie das Vitriolöl wasserfreie Säure enthält, ja dass sie selbst mehr Wasser enthält als das Hydrat: HO, SO_3. Sie kann angesehen werden als $HO, SO_3 + {}^1/_x$ aq., in welcher Formel ${}^1/_x$ aq. einen veränderlichen Bruchtheil eines Aequivalents Wasser bedeutet. Bei ihrem gewöhnlichen specifischen Gewichte 1,830, wo sie 92 Proc. Hydrat enthält, entspricht sie nahezu der Formel $HO, SO_3 + {}^1/_2$ aq.; das Aequivalent ist dann 53,5 und mit diesem (gewöhnlich 53) wird sie bei chemischen Arbeiten in Rechnung gebracht. Das Aequivalent des Hydrats ist bekanntlich 49.

Erhitzt man die englische Schwefelsäure zum Sieden, so verdampft aus ihr zuerst eine verdünntere Säure in Dämpfen, welche an der Luft schwere weisse Nebel bilden, und der Siedepunkt steigt allmälig auf 326^0 C., nach Marignac sogar auf 338^0 C. Die dann zurückbleibende Säure ist nicht das Hydrat: HO, SO_3, wie man früher glaubte, sondern enthält, nach Marignac, ein wenig mehr Wasser (Aequivalent 49,7). Nach Roscoe beträgt der Gehalt der zurückbleibenden Säure an Hydrat 98,3 bis 98,8 Proc.

Da die englische Schwefelsäure weit wohlfeiler ist als das Vitriolöl, die rauchende Säure, so bedient man sich derselben in allen Fällen, wo die geringere Stärke derselben nicht in Betracht kommt, besonders also dann, wenn Verdünnung mit Wasser stattfinden kann oder muss. Dass

[1]) Ist concentrirte Schwefelsäure auf die Hände, überhaupt auf die Haut gekommen, so wische man die Säure zunächst mit Fliesspapier, oder einem trocknen Lappen ab, dann erst spühle man sie mit vielem Wasser ab. Würde man Wasser anwenden, ohne erst die Säure abzuwischen, so hätte man, in Folge der starken Erhitzung, die Wirkung heisser Säure auf die Haut; diese würde zerstört.

ein sehr grosser Theil der Säure als Kammersäure, oder auf nur 60° B. concentrirt, verwandt wird, wurde schon oben Seite 544 gesagt.

Von der Art und Weise ihrer Bereitung enthält die englische Schwefelsäure sehr gewöhnlich manchfaltige Verunreinigungen, die ihrer Verwendung bisweilen störend in den Weg treten und von denen sie in solchem Falle vor dem Gebrauche befreit werden muss. Die Verunreinigungen, auf welche man besonders zu achten hat, sind, abgesehen von dem schwefelsauren Bleioxyd, das aus dem Blei der Kammern und Pfannen in dieselbe kommt und deshalb niemals fehlt, Untersalpetersäure oder salpetrige Säure (die Verbindung derselben mit Schwefelsäure, Seite 528) und arsenige Säure, welche letztere von arsenhaltigen Kiesen oder Schwefel herrührt. Ausserdem können durch selenhaltige Kiese oder selenhaltige Erze kleine Mengen von Selen in die Säure gekommen sein, und es kann der Erzstaub, welcher beim Rösten der Erze mechanisch in die Kammern übergeführt ist, Veranlassung gegeben haben zur Entstehung kleiner Mengen von Metallsalzen.

In welcher Weise diese Verunreinigungen bei der Anwendung der englischen Schwefelsäure störend sind, mögen einige Beispiele zeigen. Das Vorkommen von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure ist nachtheilig für die Verwendung der Säure zur Bereitung der Salzsäure, indem diese Säure dann chlorhaltig wird, und es ist schädlich bei dem Auflösen von Indigo in der Säure, weil der Farbestoff zerstört wird. Das Arsen geht in eine Menge von Präparaten ein, die mittelst der arsenhaltigen Schwefelsäure bereitet werden, so in die Salzsäure, die Phosphorsäure, die Weinsäure, in das *Sulfur praecipitatum*, das *Sulfur auratum* u. s. w., und eine solche Säure liefert mit Zink arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas. Auch das schwefelsaure Bleioxyd kann sich vielen Präparaten beimengen.

Die Verunreinigungen sind wie folgt zu ermitteln. Das schwefelsaure Bleioxyd giebt sich, wie schon gesagt, beim Verdünnen der Säure mit Wasser zu erkennen; es scheidet sich dabei aus. Noch sicherer ist es, die concentrirte Säure mit etwa 1 Volumprocent concentrirter Salzsäure zu vermischen, wodurch eine Trübung hervorgerufen wird, die von Chlorblei herrührt (Bolley, Löwenthal).

Das Vorhandensein von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure lässt sich auf verschiedene Weise darthun. Wird die Säure mit einem Tropfen Indigolösung blau gefärbt, so entfärbt sie sich beim Erhitzen, wenn diese Säuren des Stickstoffs zugegen sind. — Beim Verdünnen der Säure mit Wasser zeigt sich der Geruch nach sogenannten salpetrigen Dämpfen. — Uebergiesst man die Säure, concentrirt oder mit ein wenig Wasser verdünnt, mit einer Lösung von Eisenvitriol, so dass diese als gesonderte Schicht darüber steht, so wird die Lösung mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Bei sehr geringem Gehalte an den Säuren des Stickstoffs entsteht an der Berührungsstelle der beiden Schichten eine röthliche Zone. — Brucin wird durch die Säure roth gefärbt. — Die schwach rothe verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch die mit etwa 6 Theilen Wasser verdünnte Säure entfärbt. — Jodkaliumhaltiger Stärkekleister wird durch die verdünnte Säure gebläut (vgl. S. 446). Die letzten beiden Reactionen beweisen, dass die vorhandenen Säuren des Stickstoffs wirklich Untersapetersäure oder salpetrige Säure sind, dass die vorhergehenden Reactionen nicht durch Salpetersäure veranlasst werden. Man

führt nämlich auch Salpetersäure unter den Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure auf, sie kann aber wohl nicht vorkommen, da sie beim Eindampfen entweicht, auch von dem Blei der Pfannen zersetzt wird. Wohl aber entsteht Salpetersäure, wenn eine Schwefelsäure, welche salpetrige Säure oder Untersalpetersäure enthält, mit Wasser verdünnt wird.

Zur Prüfung der Säure auf Arsen kann das oben erwähnte Verhalten von Zink gegen arsenhaltige Schwefelsäure benutzt werden, dass nämlich dies Metall aus verdünnter arsenhaltiger Schwefelsäure arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Vor Ausführung des Versuches muss man sich aber überzeugt haben, dass die Säure frei ist von Säuren des Stickstoffs, eventuell muss man sie von diesen befreien. Dies geschieht für unseren Zweck am besten dadurch, dass man der concentrirten Säure ein wenig schwefelsaures Ammon zugiebt und sie dann so lange erhitzt, bis die Reactionen auf salpetrige Säure u. s. w. nicht mehr erhalten werden. Die erkaltete Säure wird dann mit etwa 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnt und in dem, Seite 205, Fig. 44 abgebildeten Apparate unter Anwendung von reinem, arsenfreiem Zink zur Entwicklung von Wasserstoffgas benutzt. Sobald die atmosphärische Luft aus der Gasentwicklungsflasche verdrängt ist, zündet man das Gas an und hält ein Porzellanschälchen horizontal in die Flamme. Ist Arsen in der Säure vorhanden, so entstehen schwarzbraune glänzende Flecken von Arsen (Arsenflecken) auf dem Porzellan. Höchst geringe Mengen von Arsen sind so nicht zu entdecken, man muss dann den Apparat anwenden, welcher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Auffindung des Arsens benutzt wird (Abthl. III, S. 600), das heisst, man muss das Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre leiten. In der Verengerung dieser Röhre zeigt sich dann ein Arsenspiegel oder bräunlicher Anflug von Arsen, auch wenn nur leise Spuren von Arsen vorhanden sind (Verfahren von Berzelius und Marsh). — Erhitzt man die concentrirte Schwefelsäure mit einem Körnchen Zucker oder einem Stückchen Papier, bis die dadurch entstandene Färbung wieder verschwunden ist, vermischt man dann die erkaltete Säure mit etwas Salzsäure oder wirft man ein Stückchen Kochsalz in dieselbe und erhitzt sie nun in einer Retorte, so destillirt gleich anfangs in die Vorlage Chlorarsen, wenn die Säure Arsen enthält. Schwefelwasserstoffwasser in reichlicher Menge den übergegangenen wenigen Tropfen des Destillats zugesetzt, bringt dann einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervor. Das vorgängige Erhitzen mit Zucker oder Papier ist unerlässlich, weil das Arsen in der Schwefelsäure meistens als Arsensäure vorkommt, welche bei der folgenden Destillation mit Salzsäure oder Kochsalz kein Chlorarsen giebt. Durch das Erhitzen mit Zucker oder Papier wird die Arsensäure von der sich entwickelnden schwefligen Säure in arsenige Säure verwandelt, aus welcher flüchtiges Chlorarsen ($AsCl_3$) entsteht. Das Erhitzen bis zur Entfärbung der Säure fortzusetzen, ist deshalb erforderlich, weil anderenfalls schweflige Säure in das Destillat gelangt, welche sich mit Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt.

Wird durch verdünnte englische Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas geleitet und die Säure dann etwa 12 Stunden stehen gelassen, so enthält der entstandene dunkle Niederschlag ausser Schwefelblei auch Schwefelarsen und Schwefelkupfer, wenn Arsen und Kupfer in der Säure vorkommen. Der Niederschlag ist auf diese Metalle zu untersuchen (siehe Ausmittlung

des Arsens). Auch Selen wird durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und die etwa vorhandenen Säuren des Stickstoffs werden dabei zersetzt. Man erkennt, dass die Schwefelsäure, welche in den Schwefelsäurefabriken der Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterworfen worden ist, sich durch grössere Reinheit von der nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten auszeichnen muss. Von Blei ist sie aber nicht frei, da sie beim Verdampfen in den Bleipfannen, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, wieder bleihaltig wird.

Gereinigte Schwefelsäure, rectificirte Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum purum* s. *rectificatum*). — Durch Destillation lässt sich nicht ohne Weiteres aus der englischen Schwefelsäure eine reine Säure erhalten. Bei der Destillation bleiben zwar schwefelsaures Bleioxyd und die übrigen nicht flüchtigen Verunreinigungen der Säure zurück, aber die Verbindung der salpetrigen Säure oder Untersalpetersäure mit Schwefelsäure und die arsenige Säure gehen bei dem hohen Siedepunkte der Säure wenigstens theilweise mit über. Man muss deshalb, vor der Destillation, die Säuren des Stickstoffs beseitigen und entweder die arsenige Säure in Arsensäure verwandeln, welche nicht flüchtig ist, oder das Arsen aus der Säure vollständig fortschaffen.

Wenn die Prüfung der Säure das Vorhandensein von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure nachgewiesen hat, so kann die Säure das Arsen nur als Arsensäure enthalten, nicht als arsenige Säure. Man erhitzt in diesem Falle die Säure mit ein wenig schwefelsaurem Ammon, um die Säuren des Stickstoffs zu zerstören (siehe oben); sie liefert dann bei der Destillation ein arsenfreies Destillat. Zeigte sich die Säure frei von salpetriger Säure u. s. w., so kann wenigstens ein Theil des Arsens als arsenige Säure vorhanden sein. Man erhitzt sie dann zunächst mit etwas Salpetersäure, um die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, dann mit schwefelsaurem Ammon, um den Ueberschuss an Salpetersäure und salpetriger Säure zu zerstören, und nun erst destillirt man sie (Bussy und Buignet [1]). — Blondlot hält die Benutzung von schwefelsaurem Ammon zur Beseitigung der Säuren des Stickstoffs für bedenklich, weil ein Ueberschuss desoxydirend auf die Arsensäure wirken könne. Er empfiehlt, die Säure in einer Porzellanschale mit etwas Braunstein zu erhitzen, um salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in Salpetersäure zu verwandeln, welche weggeht, sie dann zu destilliren. Bussy und Buignet haben aber durch directen Versuch ermittelt, dass schwefelsaures Ammon die fragliche Wirkung auf Arsensäure nicht hat. — Um für jeden Fall gesichert zu sein, empfiehlt Lyte, die Säure mit etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Procent Oxalsäure auf 110° C. unter Umrühren zu erhitzen, bis das Aufschäumen, was von der Zersetzung der Oxalsäure und der Säuren des Stickstoffs herrührt, aufgehört hat, nach dem Abkühlen auf 100° C. ihr gepulvertes zweifach chromsaures Kali, oder eine Lösung des Salzes in Schwefelsäure, so lange zuzusetzen, bis die anfangs sich zeigende grüne Färbung in die gelbgrüne übergegangen ist, und sie dann zu destilliren. Die Chromsäure

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXX, S. 249. Journal für praktische Chemie Bd. XCII, S. 444. Chemisches Centralblatt 1864. S. 598. Wagner's Jahresbericht 1864. S. 158. In letzteren beiden sind die Arbeiten über Reinigung der Schwefelsäure zusammengestellt.

des chromsauren Kalis zersetzt zunächst die überschüssig angewandte Oxalsäure, es entstehen Chromoxyd und Kohlensäure, dann verwandelt sie die arsenige Säure in Arsensäure. Man kommt zu demselben Resultate und sicherer, wenn man Papier oder Holz oder Zucker anstatt der Oxalsäure nimmt, die concentrirte Säure damit erhitzt, wie es oben angegeben ist. Es ist hierbei nicht nöthig, das Erhitzen bis zur gänzlichen Entfärbung der Säure fortzusetzen, die Chromsäure beseitigt die Färbung sehr rasch. Schwefelsaures Ammon darf nicht genommen werden, weil bei der Einwirkung von Chromsäure auf das Ammon des Salzes Salpetersäure entsteht (Seite 376).

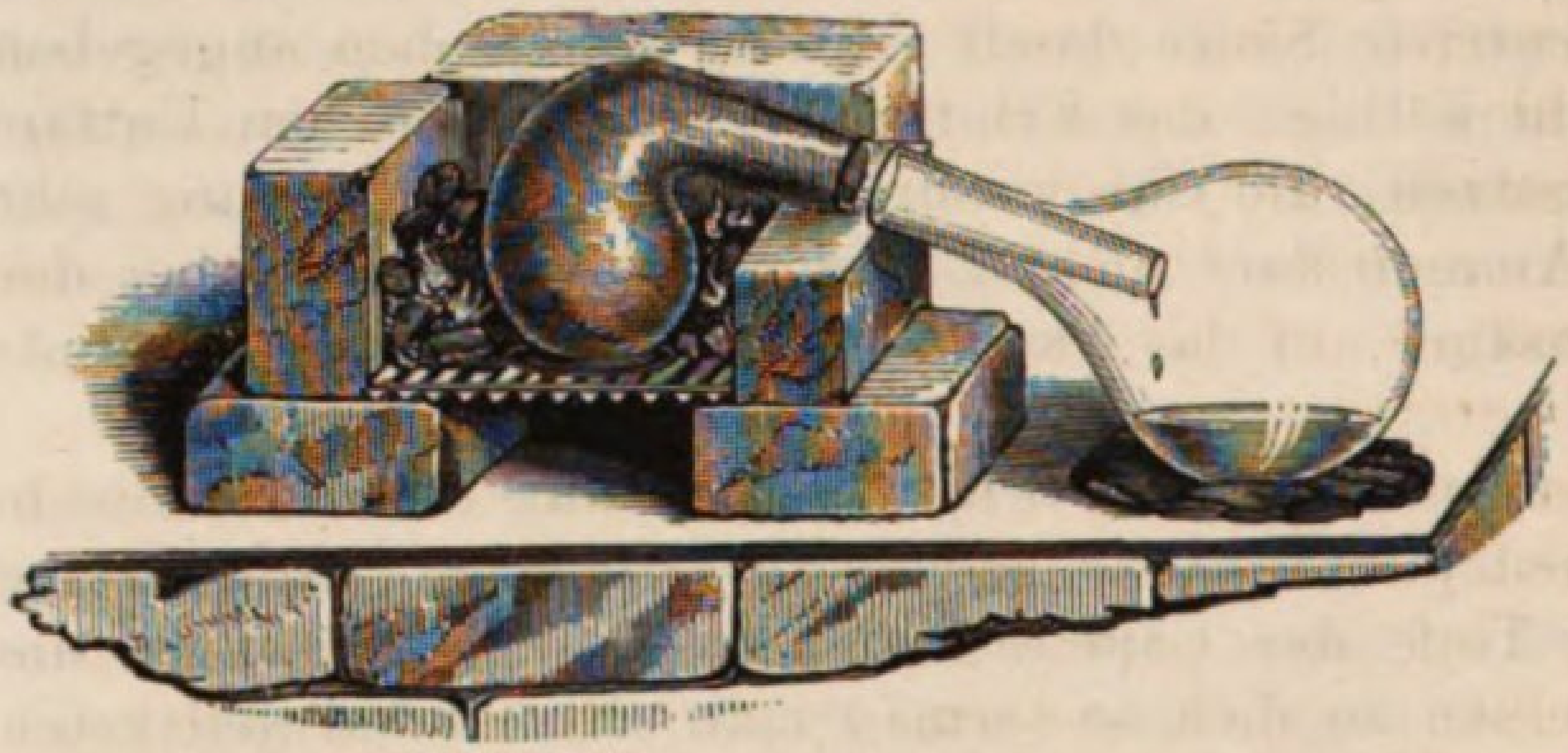
Die Destillation der concentrirten Schwefelsäure aus einem Sandbade ist wegen des hohen Siedepunktes eine schwierige Operation. Die Grösse der Retorte muss der Tiefe der Capelle angemessen sein, denn ist die Sandschicht unter derselben zu dick, so vermag man selbst beim heftigsten Feuer nicht die Säure zum Destilliren zu bringen. Grosse Mengen der Säure zu destilliren ist nicht rathsam, weil grosse Retorten meistens dünn im Glase sind. Aber wenn auch die Capelle für weniger grosse Retorten eine passende Grösse hat, so macht doch noch der Umstand die Destillation sehr misslich und selbst gefährlich, dass sich während derselben schwefelsaures Bleioxyd, auch wohl schwefelsaures Eisenoxyd ausscheidet, welche heftiges Stossen veranlassen. Zahlreiche Rathschläge zur Beseitigung des Stossens finden sich. Gay-Lussac empfiehlt, Spiralen von Platindraht, Lembert splittrige Stücken von Quarz in die Retorte zu geben. Sehr wirksam soll sich ein starker Platindraht oder auch Glasstab zeigen, der in der Retorte über die Säure hervorragt. Auch hat man vorgeschlagen, zu der Säure in die Retorte $^1/_7$ bis $^1/_5$ des Gewichtes schwefelsaures Kali zu geben; der Rückstand in der Retorte kann für denselben Zweck immer wieder benutzt werden; man destillirt selbstverständlich nur so viel ab, dass saures schwefelsaures Kali zurückbleibt.

Es war Berzelius, welcher zuerst erkannte, dass die Destillation der Säure ohne Stossen vor sich geht, selbst wenn die Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd stattfindet, sobald nur das Erhitzen der Retorte so bewerkstelligt wird, dass das Sieden nicht vom Boden der Retorte, sondern von den Seitenwänden ab erfolgt. Man hat im Laufe der Zeit diesem Principe auf verschiedene Weise Genüge zu leisten gesucht. Duflos empfiehlt eine Capelle, deren Boden aufruht, deren Seitenwände nur vom Feuer bestrichen werden; Neese bringt unter die Retorte eine zollhohe Lage Asche (als schlechter Wärmeleiter) und umschüttet dann die Retorte ganz mit Sand. Mag auch auf diese Weise der fragliche Zweck erreicht werden, immerhin erfordert die Destillation aus der Capelle und dem Sandbade einen sehr bedeutenden Aufwand an Heizmaterial, und ist die Wölbung der Retorte nicht mit Sand umgeben, so muss man sie sehr sorgfältig gegen kalten Luftzug wahren.

Mit der grössten Leichtigkeit lässt sich die Destillation der Säure aus einer beschlagenen Retorte über freiem Feuer ausführen, wie es aus Fig. 152 (a. f. Seite) ersichtlich ist. Die Retorte liegt in einem, ihrer Grösse angemessenen, aus einem Roste und Ziegelsteinen construirtem Feuerloche. Als Unterlage dient ein umgekehrter Schmelztiegeldeckel von passender Grösse, welcher sie hinreichend fest liegend erhält und welcher die directe Erhitzung ihres Bodens verhindert. Der Hals der

Vorlage muss so weit und so kurz sein, dass der Hals der Retorte bis in den Bauch der Vorlage hineintritt, damit die übergehenden Dämpfe nicht den Hals der Vorlage treffen und die Tropfen der verdichteten Säure nicht auf das Glas, sondern in die schon übergegangene Säure fallen. Den vorderen Theil des Halses der Retorte sprengt man ab, wenn er dick im Glase ist, er springt sonst während der Destillation ab. Um die Berührung der Vorlage mit dem heissen Retortenhalse zu verhüten, steckt man zwischen Retorte und Vorlage einen Streifen faserigen Asbests. Die Destillation geht bei einem verhältnissmässig sehr geringen Aufwande an Kohlen rasch und ruhig vor sich und bietet nicht die mindeste Schwierigkeit und Gefahr. Der Beschlag [1]), welcher sich, wie man sieht, bis auf einen Theil des Halses der Retorte erstreckt, nämlich soweit wie dieser von der Feuerluft getroffen wird, verhindert die Verdichtung der Dämpfe in der Wölbung der Retorte und schützt dieselbe vor der Gefahr, welche kalter Luftzug bringen kann. Man regelt das Feuer so, dass sich die Dämpfe vollständig verdichten, keine Dämpfe entweichen. Abkühlung der Vorlage durch auffliessendes Wasser ist mit grosser Vorsicht zu bewerkstelligen, nämlich so, dass Spritzen des Wassers nicht stattfindet, und dass nicht der Hals der Vorlage von dem Wasser getroffen wird. Man kann die Vorlage in eine Schale mit kaltem Wasser legen.

Fig. 152.



Die Destillation wird in der Retorte begreiflich nicht bis zur Trockne fortgesetzt, sondern man lässt etwa $^1/_6$ der Säure zurück. Die erhaltene Säure ist dann etwas schwächer als die angewandte Säure, weil diese bei der Destillation zuerst eine wasserreichere Säure ausgiebt. Wechselt man die Vorlage, nachdem etwa $^1/_8$ übergegangen ist, so hat das nun folgende Destillat ohngefähr dieselbe Concentration wie die angewandte Säure, nämlich das specif. Gewicht 1,830; wechselt man aber die Vorlage erst, nachdem ohngefähr $^1/_6$ bis $^1/_5$ der Säure abdestillirt ist, so erhält man eine Säure, welche nahezu aus dem Hydrate: HO, SO_3 besteht (siehe Schwefelsäurehydrate). Für die meisten Verwendungen der reinen Säure ist aber die ohne Wechsel der Vorlage erhaltene Säure concentrirt genug, und in der Regel muss sie noch verdünnt werden.

Wenn auch bei der Destillation einer Schwefelsäure, in welcher Arsen als Arsensäure vorhanden ist, keine Spur der letzteren sich verflüchtigt, so ist doch die Gefahr nicht ausgeschlossen, dass das Destillat mit Arsen, wenn auch nur einer Spur, verunreinigt werde durch übergespritzte oder übergerissene Tröpfchen des Inhalts der Retorte. Von diesem Gesichts-

[1]) Ueber das Beschlagen der Retorten siehe die Anmerkungen auf Seite 127 und 385; man kann in unserem Falle die am letzten Orte erwähnten Fensterchen in dem Beschlage anbringen.

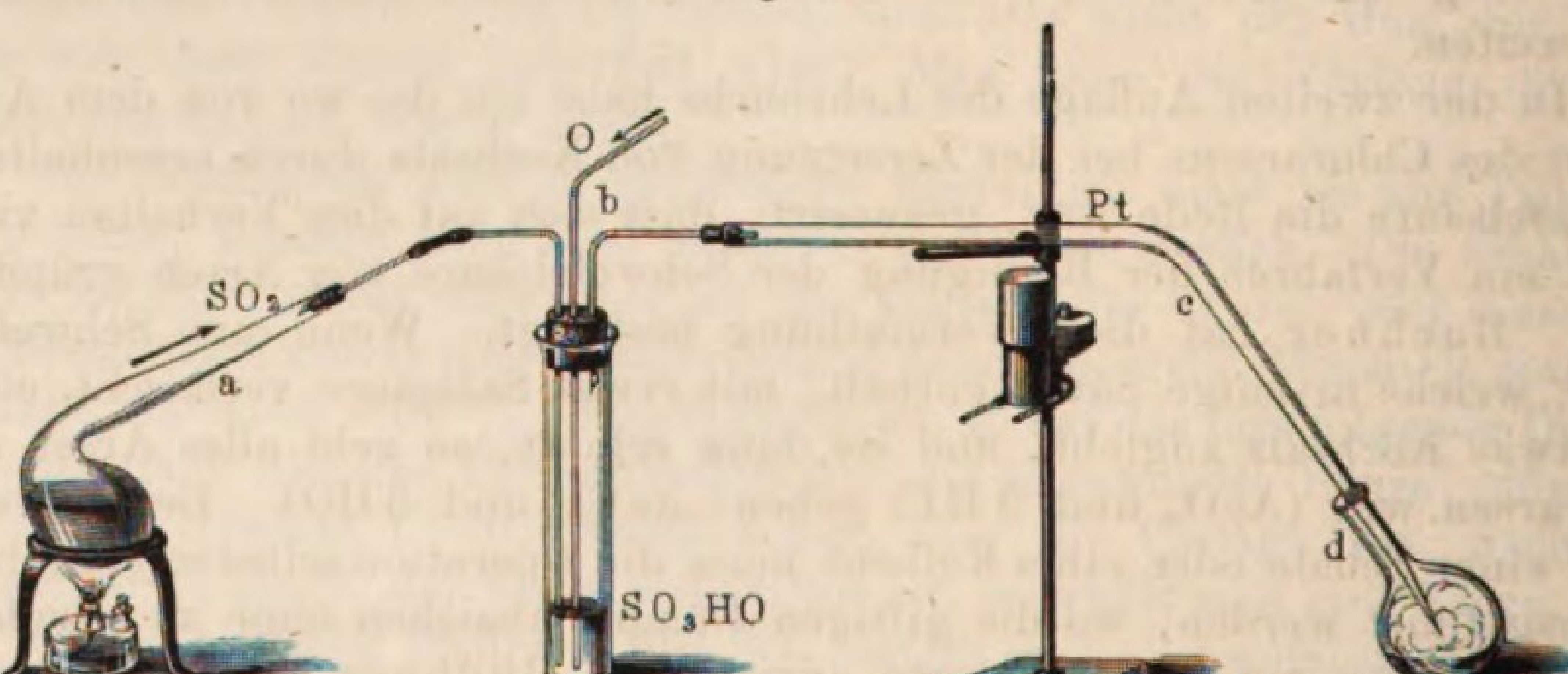
punkte aus erscheint es gerathener, das Arsen vor der Destillation zu entfernen. Dies kann durch Schwefelwasserstoff geschehen, der zunächst die Arsensäure zu arseniger Säure desoxydirt und sich dann mit letzterer umsetzt zu Wasser und unlöslichem Schwefelarsen (AsO_5 und 2 HS geben: AsO_3 und 2 HO und 2 S; dann: AsO_3 und 3 HS geben: AsS_3 und 3 HO). Man leitet durch die mit 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnte Säure anhaltend Schwefelwasserstoffgas und lässt sie bedeckt etwa 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Hierauf wiederholt man das Einleiten des Gases. Nach abermaligen 24 Stunden ist das Arsen als Schwefelarsen gefällt, und da mit ihm zugleich das Blei, eventuell das Kupfer und Selen durch Schwefelwasserstoff gefällt sind, und die Säuren des Stickstoffs zersetzt wurden, so ist eine auf diese Weise behandelte Säure als eine schon sehr reine Säure zu betrachten. Nachdem sie durch Filtriren von dem Niederschlage getrennt ist, wird sie in einer Porzellanschale eingedampft. Sie lässt sich in dieser ohne Verlust auf das specifische Gewicht 1,74 bringen; bei weiterem Verdampfen entweichen Säuredämpfe, die an der Luft schwere weisse Nebel bilden. Man muss sie dann in eine Retorte bringen, noch weiter concentriren, und nach gewechselter Vorlage schliesslich destilliren. Die Destillation wird wieder am bequemsten aus einer beschlagenen Retorte über freiem Feuer ausgeführt, ungeachtet bei der Destillation aus dem Sandbade ein Stossen nicht stattfindet, da die Ursache des Stossens, das schwefelsaure Bleioxyd, fehlt. — Anstatt Schwefelwasserstoffgas durch die verdünnte Säure zu leiten, hat man vorgeschlagen, Schwefelbarium derselben zuzusetzen, aus welchem durch die Säure Schwefelwasserstoff entwickelt wird, indem gleichzeitig schwefelsaurer Baryt niederfällt. Es ist aber bequemer, Schwefelwasserstoffgas auf üblichem Wege zu entwickeln, als Schwefelbarium zu dessen Entwicklung zu bereiten.

In der zweiten Auflage des Lehrbuchs habe ich da, wo von dem Auftreten des Chlorarsens bei der Zersetzung von Kochsalz durch arsenhaltige Schwefelsäure die Rede war, geäussert, dass sich auf dies Verhalten vielleicht ein Verfahren der Reinigung der Schwefelsäure von Arsen gründen lasse. Buchner hat diese Vermuthung bestätigt. Wenn man Schwefelsäure, welche arsenige Säure enthält, mit etwas Salzsäure vermischt, oder ihr etwas Kochsalz zugiebt, und sie dann erhitzt, so geht alles Arsen als Chlorarsen weg (AsO_3 und 3 HCl geben: $AsCl_3$ und 3 HO). Bei Anwendung einer Schale oder eines Kolbens muss die Operation selbstverständlich da ausgeführt werden, wo die giftigen Dämpfe abziehen ohne zu schaden, oder aber man muss eine Retorte anwenden. Buchner lässt Salzsäuregas durch die erhitzte Säure leiten, was umständlicher ist und wohl auch weniger sicher zum Ziele führt. Unerlässlich ist es, dass die Schwefelsäure das Arsen als arsenige Säure enthalte, wie sich aus dem ergiebt, was oben gesagt wurde. Der Antheil des Arsens, welcher als Arsensäure vorhanden ist, wird nicht entfernt. Die auf diese Weise zu reinigende englische Schwefelsäure muss deshalb jedenfalls zuvor mit etwas Papier, Holz oder Zucker erhitzt werden, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren und die Säuren des Stickstoffs zu beseitigen, wenn sie zugegen sein sollten. Nach der Behandlung mit Salzsäure oder Kochsalz wird sie dann der Destillation unterworfen, wobei es nur zweckmässig sein kann, etwas zweifach chromsaures Kali zuzusetzen.

Es ist wohl kaum erforderlich, darauf aufmerksam zu machen, dass man für die meisten Verwendungen der Schwefelsäure nicht nöthig hat, die auf die eine oder andere Weise gereinigte englische Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen, und dass man dann das einfachste Reinigungsverfahren befolgt, welches dem Zwecke genügt. An einigen Beispielen mag dies verdeutlicht werden. Für die Darstellung reiner Salzsäure bedarf man einer von Arsen und den Säuren des Stickstoffs freien concentrirten Schwefelsäure. Man erhält sie am einfachsten, indem man das Arsen als Chlorarsen verjagt, wie es oben beschrieben ist. Die Säure ist dann nicht frei von Blei, aber dies schadet für den fraglichen Process nicht. Zur Fällung von *Sulfur auratum* wird eine verdünnte Schwefelsäure verlangt, die frei ist, nicht allein von Arsen, sondern von allen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen. Man verdünnt deshalb die englische Schwefelsäure und behandelt sie, wie oben beschrieben, mit Schwefelwasserstoffgas. Filtrirt, ist sie dann ohne weiteres zu dem Zwecke brauchbar. Im Allgemeinen wird man daher das Arsen als Chlorarsen verdampfen, wenn concentrirte Säure verlangt wird und der Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd nicht schadet, man wird Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Arsens benutzen, wenn die Säure verdünnt in Anwendung kommt und auch das Blei fortgeschafft werden muss.

Wasserfreie Schwefelsäure; Schwefelsäureanhydrid. — Aus einem Gemenge von trocknem Schwefligsäuregase und Sauerstoffgase entsteht durch die katalytische Wirkung des Platins wasserfreie Schwefelsäure. Gorup-Besanez benutzt den in Fig. 153 abgebildeten Apparat, um diese

Fig. 153.



interessante Wirkung des Platins zu zeigen. *a* ist eine Retorte mit den Materialien zur Entwicklung von Schwefligsäuregas. Das Gas geht, um es zu trocknen, durch concentrirte Schwefelsäure, und durch diese muss auch das Sauerstoffgas passiren, welches aus einem Gasometer durch die Röhre *b* zugeführt wird. Die starke Röhre *c* ist theilweis mit Platinschwamm gefüllt, der durch die Lampe erhitzt wird. Wenn das Gemenge von Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas den Platinschwamm trifft, entsteht wasserfreie Schwefelsäure, die sich in der erkälteten, trocknen Vorlage *d* zu einer weissen Masse verdichtet. Das Platin kann durch Eisenoxyd, Kupferoxyd,

Chromoxyd ersetzt werden; sie haben dieselbe Wirkung. Weshalb diese Bildungsweise der Schwefelsäure nicht zur fabrikmässigen Bereitung der Säure geeignet ist, wurde Seite 526 angegeben.

Man stellt wasserfreie Schwefelsäure in der Regel aus rauchender Schwefelsäure, aus Vitriolöl, dar, das, wie wir wissen, ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure ist und das die letztere bei mässiger Temperaturerhöhung entlässt. Das Vitriolöl wird in eine trockne Retorte gegeben, eine trockne Vorlage vorgelegt, die man gut abkühlt, dann die Retorte erwärmt. Der Dampf der wasserfreien Säure verdichtet sich in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse.

Steht Vitriolöl nicht zu Gebote, so bereitet man die wasserfreie Schwefelsäure durch Destillation aus solchen entwässerten Schwefelsäure-Salzen, welche in hoher Temperatur die Schwefelsäure entlassen. Oder man destillirt aus solchen Salzen zunächst eine rauchende Säure und benutzt diese auf angegebene Weise.

Zu den Schwefelsäure-Salzen, welche in hoher Temperatur Schwefelsäure ausgeben, gehört, wie wir aus Früherem wissen (Seite 501), das schwefelsaure Eisenoxyd. Zur Darstellung des Salzes für unsern Zweck übergiesst man den Rückstand von der fabrikmässigen Bereitung des Vitriolöls, das *Caput mortuum Vitrioli* (Seite 523), mit etwa dem anderthalbfachen Gewichte englischer Schwefelsäure und dampft die Masse in einem gusseisernen Kessel oder in einem Tiegel zur Trockne. Oder man calcinirt getrockneten Eisenvitriol bei hinreichend hoher Temperatur in einem eisernen Kessel, wobei man schliesslich mit etwas Salpetersäure besprengen kann. Oder man löst 10 Thle. Eisenvitriol in Wasser, giebt 14 Thle. englische Schwefelsäure zu der Lösung und erhitzt sie, unter allmäligem Zusetzen von Salpetersäure, bis zu vollständiger Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, dampft ein und trocknet die syrupartige Masse aus.

Die Destillation wird am besten in einer beschlagenen Glasretorte so ausgeführt, wie es Fig. 149 (Seite 560) zeigt. Bei dem Füllen der Retorte mit der trocknen Masse verhütet man die Verunreinigung des Halses, indem man diesen mit einer Papierröhre ausfüttert. Sollten anfangs noch zu wässrige Dämpfe übergehen, wegen unvollständigen Austrocknens, so legt man die Vorlage nicht eher vor, als bis starke Nebel das Auftreten der rauchenden oder wasserfreien Säure anzeigen. Die Destillation erfordert Glühhitze.

In gleicher Weise destillirt, liefert saures schwefelsaures Natron rauchende oder wasserfreie Schwefelsäure. Man erhält das Salz, indem man 3 Thle. entwässertes schwefelsaures Natron mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure erhitzt, bis bei anfangender Glühhitze der Rückstand ohne Aufschäumen schmilzt. Das ruhig schmelzende Salz wird auf eine Platte ausgegossen, zerschlagen und sogleich in die Retorte gegeben. In Frankreich soll man das saure schwefelsaure Natron zur fabrikmässigen Gewinnung von rauchender Schwefelsäure benutzen, nämlich die bei dessen Destillation auftretenden Dämpfe in Vorlagen treten lassen, worin sich englische Schwefelsäure befindet (Prelier[1]).

Trocknes schwefelsaures Platinoxyd und schwefelsaures Silberoxyd ge-

[1]) Pharm. Centralbtatt 1848, S. 304.

ben bei der Zersetzung in höherer Temperatur unmittelbar wasserfreie Schwefelsäure. Letzteres Salz dürfte zur Bereitung kleinerer Mengen der Säure sehr geeignet sein, da das zurückbleibende metallische Silber, durch Erhitzen mit concentrirter reiner Schwefelsäure wieder in Schwefelsäure-Salz zu verwandeln ist. Auch schwefelsaures Antimonoxyd und schwefelsaures Wismuthoxyd, die man durch Behandeln der gepulverten Metalle mit englischer Schwefelsäure bei höherer Temperatur und Eindampfen erhält, sollen wasserfreie oder doch stark rauchende Schwefelsäure bei der Destillation liefern.

Werden rauchendes Vitriolöl oder englische Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid) in einer Retorte erhitzt, so destillirt wasserfreie Schwefelsäure. Die wasserfreie Phosphorsäure entzieht nämlich mit Leichtigkeit jenen Säuren das Hydratwasser und Wasser.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine starre, weisse, zähe, faserig krystallinische Masse, dem Asbest gleichend. Ihr specifisches Gewicht ist bei 20°C. 1,97 (Bussy). Ueber den Schmelzpunkt finden sich sehr abweichende Angaben, nach Vogel schmilzt sie zwischen 12 und 13°C.; nach Fischer zwischen 22 und 23°C., nach Bussy etwas unter 25°C.; nach Wach bei 100°C. Marignac[1]), welcher den Schmelzpunkt bald bei 18°C., bald über 100°C. liegend fand, leitet die Verschiedenheit davon ab, dass das Anhydrid in zwei verschiedenen (dimorphen) Zuständen auftreten könne. Die leicht schmelzbare Modification geht allmälig in die weniger leicht schmelzbare über, und diese scheint durch Destillation in die erstere zurückgeführt zu werden.

Die flüssige Säure fängt bei ohngefähr 35°C. zu sieden an; der Dampf ist farblos und erzeugt, wenn er sich mit Luft mischt, dichte weisse Nebel, indem er die Feuchtigkeit der Luft verdichtet, damit ein wenig flüchtiges Hydrat bildend, das sich als Bläschendampf niederschlägt. Mitscherlich fand das specifische Gewicht des Dampfes 3,0; nimmt man an, dass $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Dampf bilden, so ist das berechnete specifische Gewicht 2,76, was mit dem gefundenen nahe genug übereinstimmt. In starker Rothglühhitze wird der Dampf in Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas und zwar in 2 Vol. des ersteren und 1 Vol. des letzteren zerlegt.

Völlig trocken röthet die wasserfreie Säure Lackmuspapier nicht und lässt sie sich zwischen den trocknen Fingern kneten; die saure und ätzende Wirkung derselben kommt erst beim Zusammentreffen mit Wasser zum Vorschein. Ihre Neigung, sich mit Wasser zu Hydrat zu vereinigen, ist ausserordentlich gross, sie nimmt begierig Feuchtigkeit aus der Luft auf, raucht und zerfliesst; wirft oder tropft man sie in Wasser, so hört man ein Zischen, wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser, und es findet sehr bedeutende Erhitzung statt. Man darf nicht versuchen, Wasser zu der Säure zu geben, sie würde in Folge von Dampfbildung unfehlbar umhergeschleudert. Holz, Papier u. s. w. werden durch die Säure in eine verkohlte Masse umgewandelt, indem die Säure, wie S. 524 angegeben, die Bildung von Wasser veranlasst. Erhitzter Kalk und Baryt

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 230. Annales de chimie T. XXXIX, p. 184.

erglühen in dem Dampf der Säure; es entstehen schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt.

Sehr interessant ist die Wirkung des Schwefels auf die wasserfreie Säure; er löst sich nämlich in derselben und es resultiren blaue, grüne oder braune Lösungen, je nachdem die Menge des Schwefels kleiner oder grösser ist. Beim Erwärmen geben diese Lösungen schweflige Säure aus und Wasser zersetzt dieselben unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäurehydrat und schwefliger Säure (Vogel, Wach). Mit $^1/_{10}$ Jod giebt die Säure eine grüne Verbindung, welche krystallisirt erhalten werden kann (Wach). Von trocknem Schwefelwasserstoff wird die Säure blau gefärbt; es entsteht nämlich Wasser und es scheidet sich Schwefel aus, der theilweis in Lösung geht (Geuther).

Für sich allein lässt sich die wasserfreie Schwefelsäure durch Elektrolyse nicht zerlegen, wohl aber wenn sie in Schwefelsäurehydrat gelöst ist; am positiven Pole tritt dann Sauerstoff auf, am negativen Pole Schwefel, der die Lösung blau färbt (Geuther[1]).

Schwefelsäurehydrate. — Die Schwefelsäure kann sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen chemisch verbinden, sie bildet mit Wasser verschiedene Hydrate, entsprechend den neutralen, sauren und basischen Salzen der Schwefelsäure.

Das bekannteste Hydrat ist das den neutralen Salzen analog zusammengesetzte Hydrat: HO, SO_3 (Aeq. 49), oder die Säure: $H_2S\Theta_4$ (Aeq. 98). Man glaubte früher, dies Hydrat, man nennt es Singulohydrat oder Monohydrat, oder eben schlechthin Hydrat, bleibe zurück, wenn bei der Destillation der rauchenden Schwefelsäure, welche anfangs wasserfreie Säure ausgiebt, und bei der Destillation der englischen Schwefelsäure, welche anfangs wässrigere Säure giebt, der Siedepunkt auf 326° C. gestiegen sei; dann destillire das Hydrat über. Nach Versuchen von Marignac[2]) hinterlässt aber die rauchende Säure eine Säure von etwa $1^1/_{12}$ Aeq. Wassergehalt, die engliche Säure eine Säure von etwa $1^1/_9$ Wassergehalt, und Andere haben dies bestätigt (Seite 523 und 555). Der Grund davon ist, dass sich das Hydrat, auffallenderweise, nicht unverändert destilliren lässt, sondern dass dasselbe anfangs einige Procente wasserfreie Säure ausgiebt. Durch Destillation kann also das Hydrat nicht erhalten werden.

Nach Playfair bleibt das Hydrat zurück, wenn man eine möglichst concentrirte rectificirte Schwefelsäure (Seite 560) etwa eine Stunde lang auf der Temperatur von 287,5° C. erhält. Jede schwächere Säure wird es also geben, wenn man beim Concentriren derselben diese Temperatur nicht übersteigen lässt.

Nach Marignac krystallisirt das Hydrat in grossen prismatischen Krystallen aus gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure, die nur wenig wasserfreie Säure enthält (S. 524), wenn man dieselbe auf ohngefähr 0° C. erkältet, ebenso aus der Säure, welche beim Erhitzen der rauchenden und englischen Säure zurückbleibt, also aus jeder Säure, die nur wenig mehr als 1 Aeq. enthält. Der Schmelzpunkt der Krystalle des Hydrats liegt bei 10,5° C., aber das geschmolzene Hydrat hat in hohem Grade die Eigenschaft,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 129.
[2]) Chem. Centralblatt 1854, S. 161.

unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Selbst Schütteln leitet dann die Krystallisation nicht ein, aber ein Krystall bringt das flüssige Hydrat zum Erstarren, wobei sich die Temperatur auf 10,5° C. erhebt. Das Vorhandensein einer kleinen Menge wasserfreier Säure befördert das Erstarren, eine grössere Menge hindert es. Eine kleine Menge Wasser erniedrigt den Erstarrungspunkt auf 0° C.

Das specifische Gewicht des Hydrats ist bei 0° C. 1,854, bei 12° C. 1,842, bei 24° C. 1,834, verglichen mit dem specifischen Gewichte des Wassers bei denselben Temperaturen. An der Luft raucht es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber schon bei 30 bis 40° C. zeigen sich Nebel. Es fängt bei ohngefähr 290° C. zu sieden an, giebt dabei, wie schon oben erwähnt, wasserfreie Säure aus (höchstens 3 Procent), der Siedepunkt steigt rasch auf ohngefähr 330° C., wo dann der Rückstand eine Säure von $1^1/_{12}$ Aeq. Wassergehalt ist. Die früheren Angaben über das specifische Gewicht und den Siedepunkt beziehen sich auf das, was man früher für das Hydrat hielt. Bineau giebt das specifische Gewicht zu 1,8426 an, bei 15° C., Dalton den Siedepunkt zu 326° C., Jacquelain zu 310° C.

Ich wüsste keinen Fall zu nennen, wo nicht das reine Hydrat: HO, SO_3 durch die reine rectificirte Schwefelsäure, namentlich durch den, nach gewechselter Vorlage übergehenden Antheil derselben, ersetzt werden könnte (Seite 560). Bedarf man einer Säure von dem Säuregehalte des Hydrats und ist vollständige Reinheit nicht erforderlich, so stellt man sich dieselbe durch Vermischen von rauchender Schwefelsäure und englischer Schwefelsäure in dem Verhältnisse dar, dass das Gemisch das specifische Gewicht 1,845 zeigt (Seite 382).

Das Hydrat: $HO, 2\,SO_3$ oder $H_2S\Theta_4, S\Theta_3$, welches dem wasserfreien zweifach schwefelsauren Kali und Natron entspricht, man pflegt es Subhydrat (Semihydrat) zu nennen, krystallisirt, nach Mitscherlich, bei — 4 bis — 6° C. aus stark rauchendem, an wasserfreier Schwefelsäure sehr reichem Vitriolöl, nach Marignac bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Destillate, welches bei der Destillation des gewöhnlichen rauchenden Vitriolöls zuerst übergeht. Man hält deshalb wohl das Vitriolöl, die rauchende Schwefelsäure, für ein Gemenge von diesem Hydrat und dem vorigen Hydrate. Das Hydrat schmilzt bei 35° C. und entlässt in höherer Temperatur wasserfreie Säure.

Das Hydrat: $2\,HO, SO_3$, oder $H_2S\Theta_4, H_2\Theta$, welches zweifach basischen Schwefelsäure-Salzen entspricht, es wird Bishydrat genannt, scheidet sich aus der englischen Schwefelsäure und der rectificirten Schwefelsäure, welche etwas mehr als 1 Aeq. Wasser enthält, einige Grade unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers in grossen Krystallen, geraden rhombischen Prismen aus (Wackenroder [1]). Es schmilzt und erstarrt bei etwa 8° C.; siedet bei 224° C., verdampft aber nicht unverändert. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° C. 1,785 (Jacquelain), bei 17,5° C. 1,788 (Leydolt). Nach Graham bleibt dies Hydrat zurück, wenn man verdünntere Schwefelsäure bei einer Temperatur verdampft, die 200° C. nicht übersteigt. Hayes [2]) hat vorgeschlagen, die Leichtkrystallisirbarkeit dieses Hydrats zur Darstellung reiner Schwefelsäure zu benutzen.

[1]) Archiv für Pharm. Bd. LVIII, S. 23.
[2]) Pharm. Centralblatt 1848, S. 796.

Ausser den im Vorstehenden aufgeführten Hydraten der Schwefelsäure, welche schon die Krystallisirbarkeit als Verbindungen charakterisirt, redet man noch von anderen Hydraten. Beim Verdampfen einer verdünnten Säure im luftleeren Raume bei 100° C. soll nach Jacquelain, der sich mit den Hydraten der Schwefelsäure beschäftigt hat [1]), das Hydrat: 3 HO, SO_3, das Terhydrat, zurückbleiben, dessen specifisches Gewicht 1,666. Die englische Schwefelsäure entspricht gewöhnlich dem Hydrate 3 HO, 2 SO_3, dem Sesquihydrate. Alle Hydrate, welche mehr als 2 Aeq. Wasser enthalten, erstarren noch nicht bei — 20° C.

Wir haben gesehen, dass nicht allein die wasserfreie Schwefelsäure und das rauchende Vitriolöl, welches wasserfreie Säure enthält, sondern dass auch die englische Schwefelsäure, in welcher schon mehr als 1 Aeq. Wasser vorhanden ist, beim Vermischen mit Wasser bedeutende Wärmeentwicklung veranlassen. Ueber den Betrag der freiwerdenden Wärme, und bis zu welchem Grade der Verdünnung die Wärmeentwicklung fortdauert, liegen zahlreiche Versuche von Hess, Graham, Abria, Favre und Silbermann, Thomson vor [2]). Die Menge der freiwerdenden Wärme vermindert sich mit jedem Aequivalente Wasser, das der Säure mehr zugegeben wird. Vermischt man wasserfreie Säure: SO_3, das Hydrat: HO, SO_3, das Bishydrat: 2 HO, SO_3 mit soviel Wasser, dass auf 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Wasser kommt, so stehen die Wärmemengen, welche auftreten, in dem Verhältnisse von 6 : 2 : 1. Bei der Bildung des Terhydrats aus dem Bishydrate wird also nur halbsoviel Wärme frei, als bei der Bildung des Bishydrats aus dem Hydrate (Singulohydrate, Monohydrate), und nur $^1/_6$ soviel Wärme, als bei der Vereinigung der wasserfreien Säure mit Wasser zu dem Hydrate. Die Wärmeentwicklung hört erst auf, wenn eine Säure entstanden ist, die auf 1 Aeq. Schwefelsäure 10 Aeq. Wasser enthält, das heisst beim Vermischen von 1 Aeq. des Hydrats: HO, SO_3 mit 10 Aeq. Wasser wird nicht mehr Wärme frei, als beim Vermischen von 1 Aeq. dieses Hydrats mit 9 Aeq. Wasser.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit Schnee oder Eis zusammen, so veranlasst das chemische Vereinigungsstreben der Säure zu Wasser ein sehr rasches Schmelzen derselben. Bei diesem Schmelzen wird Wärme latent, bei der Vereinigung der Säure mit Wasser wird aber Wärme frei; es hängt nun von dem Verhältnisse der Säure zum Schnee oder Eis ab, ob die latentwerdende Wärme die freiwerdende überwiegt, oder umgekehrt. Mischt man rasch 1 Thl. Säure mit 4 Thln. gestossenem Eis, so sinkt das Thermometer auf — 20° C., nimmt man auf 1 Thl. Eis 4 Thle. Säure, so erhebt sich die Temperatur bis an 100° C. (Regnault).

Die nachstehende Tabelle von Bineau zeigt den Gehalt der Gemische aus Schwefelsäurehydrat und Wasser, an Säurehydrat und wasserfreier Säure, bei verschiedenen specifischen Gewichten.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 461.
[2]) Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850, S. 31; 1853, S. 32.

Tabelle
über den Procentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an Säurehydrat und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.
Temperatur 15° C.

Specif. Gew.	Säurehydrat.	Wasserfreie Säure.	Specif. Gew.	Säurehydrat.	Wasserfreie Säure.
1,8426	100	81,63	1,398	50	40,81
1,842	99	80,81	1,3886	49	40,00
1,8406	98	80,00	1,379	48	39,18
1,840	97	79,18	1,370	47	38,36
1,8384	96	78,36	1,361	46	37,55
1,8376	95	77,55	1,351	45	36,73
1,8356	94	76,73	1,342	44	35,82
1,834	93	75,91	1,333	43	35,10
1,831	92	75,10	1,324	42	34,28
1,827	91	74,28	1,315	41	33,47
1,822	90	73,47	1,306	40	32,65
1,816	89	72,65	1,2976	39	31,83
1,809	88	71,83	1,289	38	31,02
1,802	87	71,02	1,281	37	30,20
1,794	86	70,10	1,272	36	29,38
1,786	85	69,38	1,264	35	28,57
1,777	84	68,57	1,256	34	27,75
1,767	83	67,75	1,2476	33	26,94
1,756	82	66,94	1,239	32	26,12
1,745	81	66,12	1,231	31	25,30
1,734	80	65,30	1,223	30	24,49
1,722	79	64,48	1,215	29	23,67
1,710	78	63,67	1,2066	28	22,85
1,698	77	62,85	1,198	27	22,03
1,686	76	62,04	1,190	26	21,22
1,675	75	61,22	1,182	25	20,40
1,663	74	60,40	1,174	24	19,58
1,651	73	59,59	1,167	23	18,77
1,639	72	58,77	1,159	22	17,95
1,627	71	57,95	1,1516	21	17,14
1,615	70	57,14	1,144	20	16,32
1,604	69	56,32	1,136	19	15,51
1,592	68	55,59	1,129	18	14,69
1,580	67	54,69	1,121	17	13,87
1,578	66	53,87	1,1136	16	13,06
1,557	65	53,05	1,106	15	12,24
1,545	64	52,24	1,098	14	11,42
1,534	63	51,42	1,091	13	10,61
1,523	62	50,61	1,083	12	9,79
1,512	61	49,79	1,0756	11	8,98
1,501	60	48,98	1,068	10	8,16
1,490	59	48,16	1,061	9	7,34
1,480	58	47,34	1,0536	8	6,53
1,469	57	46,53	1,0464	7	5,71
1,4586	56	45,71	1,039	6	4,89
1,448	55	44,89	1,032	5	4,08
1,438	54	44,07	1,0256	4	3,26
1,428	53	43,26	1,019	3	2,445
1,418	52	42,45	1,013	2	1,63
1,408	51	41,63	1,0064	1	0,816

Man sieht aus der Tabelle, dass bei einer sehr concentrirten Säure eine bedeutende Verschiedenheit des Gehalts von keiner sehr bedeutenden Verschiedenheit des specifischen Gewichts begleitet ist. Bei weitem bedeutender wird, für gleiche Unterschiede im Gehalte, der Siedepunkt der Säure verändert, wie es die folgende Tabelle von Dalton lehrt.

Tabelle über den Siedepunkt der Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Specif. Gew.	Siedepunkt.	Specif. Gew.	Siedepunkt.	Specif. Gew.	Siedepunkt.
1,850	326° C.	1,810	245° C.	1,699	190° C.
1,849	318	1,801	240	1,684	186
1,848	310	1,791	230	1,670	182
1,847	301	1,780	224	1,650	177
1,845	293	1,766	217	1,520	143
1,842	284	1,757	212	1,408	127
1,838	277	1,744	204	1,300	116
1,833	268	1,730	198	1,200	107
1,827	260	1,715	194	1,100	103
1,819	253				

Die Tabelle bedarf einer Revision, weil nach neueren Versuchen das specifische Gewicht des Hydrats: HO, SO_3 nicht 1,850 ist und der Siedepunkt desselben nicht bei 326° C. liegt.

Genauer als aus dem specifischen Gewichte und der Gehaltstabelle, und eben so bequem, wird der Gehalt der Schwefelsäure durch Titriren mit Normal-Alkalilösung ermittelt (Seite 270 und 392). Nimmt man 4 Grm. der Säure zur Prüfung (z. B. 20 Grm. bis 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. pipettirt), so zeigt jedes verbrauchte CC. der Alkalilösung 1 Procent wasserfreie Schwefelsäure an. Nimmt man eine beliebige, mit Grammengewicht abgewogene Menge der Säure, so erfährt man die Grammen wasserfreier Säure in der genommenen Menge, wenn man die verbrauchten CC. der Alkalilösung mit 0,04 multiplicirt. Werden 4,9 Grm. der Säure zur Prüfung verwandt oder wird 0,049 als Multiplicator benutzt, so erfährt man den Gehalt an Säurehydrat.

Die Schwefelsäure, das heisst das Schwefelsäurehydrat in mehr oder weniger concentrirtem Zustande, erleidet die ausgedehnteste Anwendung; man kann sagen, es giebt wenige, auf nassem Wege ausgeführte chemische Processe, bei denen Schwefelsäure nicht benutzt wird. Sie ist der Schlüssel zur Darstellung der meisten anderen Säurehydrate, indem sie unter geeigneten Umständen aus den Salzen anderer Säuren durch Wechselzersetzung Hydrate dieser Säuren frei macht. Unter welchen Bedingungen diese Wechselzersetzung vollständig erfolgt, ist S. 378 erläutert worden; sie erfolgt vollständig, wenn das freigemachte Säurehydrat flüchtiger ist, als Schwefelsäurehydrat (Darstellung der flüchtigen Säurehydrate), oder wenn die Schwefelsäure mit der Base des zu zersetzenden Salzes ein unlösliches oder schwerlösliches Salz bildet (Darstellung der nicht flüchtigen löslichen Säurehydrate). Erhitzt man essigsaures Natron, oder salpetersaures Natron, mit Schwefelsäurehydrat in einer Retorte, so destillirt Essigsäurehydrat

oder Salpetersäurehydrat über, weil diese weit weniger flüchtig sind, als Schwefelsäurehydrat. Giebt man zu einer Lösung von unterschwefelsaurem Baryt Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus und in Lösung bleibt Unterschwefelsäurehydrat.

Nicht allein zur Darstellung von Säurehydraten, z. B. Salpetersäure, Phosphorsäure, Weinsäure u. s. w., dient die Schwefelsäure, auch zur Darstellung von Wasserstoffsäuren, die sie aus Haloidsalzen entbindet. Kochsalz, das ist Chlornatrium, und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Salzsäure, das ist Chlorwasserstoffsäure (HO, SO_3 und $NaCl$ geben: NaO, SO_3, und HCl). Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff, von Wasserstoff, von Chlor, Brom, Jod wird sie ebenfalls vielfach benutzt. Wo es gleichgültig ist, welche Säure man anwendet, nimmt man sehr gewöhnlich Schwefelsäure, wegen ihrer Billigkeit. In manchen Fällen ist sie deshalb zu chemischen Processen sehr geeignet, weil sie leicht und vollständig durch Baryt, Kalk, Bleioxyd wieder entfernt werden kann.

Die grosse Neigung der concentrirten Schwefelsäure, Wasser aufzunehmen, befähigt dieselbe als trocknende Substanz zu dienen. Man leitet zu trocknende Gase durch Röhren, welche Bimsstein oder Glas enthalten, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind (S. 195). Man stellt die zu trocknenden Körper unter Glasglocken über concentrirte Schwefelsäure. Rauchende Säure ist für diese Verwendung nicht anwendbar, da aus derselben wasserfreie Säure abdunstet. Die verkohlende Wirkung auf organische Substanzen, in Folge ihrer Neigung Wasser aufzunehmen, ist Seite 524 besprochen worden. Von der Verwendung als Lösungsmittel für Indigo war ebenfalls schon Seite 524 die Rede.

Die Schwefelsäure-Salze bilden eine äusserst wichtige Classe von Salzen. Als neutrale Salze betrachtet man die, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache vom Sauerstoff der Base beträgt. Die Mehrzahl der neutralen Salze und die sauren Salze sind löslich in Wasser; unlöslich oder doch schwerlöslich sind schwefelsaurer Baryt (ganz unlöslich), schwefelsaurer Strontian und schwefelsaures Bleioxyd (fast unlöslich); schwefelsaurer Kalk ist schwerlöslich. Man bedient sich des Baryts, des Kalks oder Bleioxyds, um Schwefelsäure aus einer Flüssigkeit fortzuschaffen und, umgekehrt, der Schwefelsäure, um diese Basen zu entfernen (siehe oben). Die basischen Schwefelsäure-Salze sind unlöslich.

Die Schwefelsäure-Salze der starken Basen, so der Alkalien und alkalischen Erden ertragen die höchste Temperatur ohne zersetzt zu werden. Feuerbeständige Säuren, wie Kieselsäure, Borsäure, treiben aus denselben beim Glühen die Schwefelsäure aus, zerlegt in schweflige Säure und Sauerstoff. Mit Kohle geschmolzen oder geglüht, werden sie zu Schwefelmetallen (Sulfureten), indem die Kohle mit dem Sauerstoff sowohl der Basen als auch der Säure, Kohlensäure oder Kohlenoxyd bildet (z. B. BaO, SO_3 und $4\,C$ geben: BaS und $4\,CO$). Die Salze der schwächeren Basen erleiden in hoher Temperatur Zersetzung; es entweicht daraus entweder die Schwefelsäure oder es treten schweflige Säure und Sauerstoff auf; Oxyde, oder wenn diese für sich reducirbar sind, Metalle bleiben zurück. Mit Kohle geglüht geben diese Salze theils Schwefelmetalle, theils Oxyde, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Viele Schwefelsäure-Salze kommen in der Natur vor, so schwefelsau-

res Kalk (Gyps), schwefelsaurer Baryt (Schwerspath), schwefelsaurer Strontian (Coelestin), schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), schwefelsaures Kali. Alle löslichen Salze können unmittelbar aus dem Säurehydrate und den Basen dargestellt werden. Anstatt der Basen lassen sich Salze derselben, z. B. Kohlensäure-Salze und Chloride, verwenden. Auch Metalle sind zur Darstellung dieser Salze sehr geeignet. Die Metalle wirken auf Schwefelsäure in zweierlei Weise; manche Metalle entziehen der Säure Sauerstoff, werden zu schwefelsauren Metalloxyden unter Entwicklung von schwefliger Säure (Seite 508); andere Metalle werden durch den Sauerstoff des Hydratwassers der Säure oxydirt, sie werden zu schwefelsauren Metalloxyden unter Entwicklung von Wasserstoffgas (Seite 191). In jenem Falle ist concentrirte Säure zu nehmen, in diesem Falle verdünnte Säure, damit das entsprechende Salz sich in dem Wasser löse (siehe S. 406). Die unlöslichen Schwefelsäure-Salze werden durch Wechselzersetzung dargestellt.

Abgesehen davon, dass die Formeln für die Schwefelsäure-Salze verschieden werden, je nach der Ansicht, welche man von der Constitution der Salze überhaupt hat (Seite 367), und je nach der Höhe der Atomgewichte der Elemente, werden sie auch verschieden, je nachdem man die Schwefelsäure als eine einbasische Säure oder als eine zweibasische Säure betrachtet.

Bezeichnet SO_3 die Schwefelsäure, so ist die Säure eine einbasische. Neutrales schwefelsaures Kali ist dann KaO, SO_3; zweifach schwefelsaures Kali ist: $KaO,SO_3 + HO,SO_3$; neutrales schwefelsaures Eisenoxyd ist: $Fe_2O_3, 3\,SO_3$.

Giebt man der Schwefelsäure die Formel: S_2O_6, welche beiäufig gesagt, von der Volumentheorie gefordert wird (4 Vol. = 1 Aeq.), so ist die Säure zweibasisch. Die Formel für neutrales schwefelsaures Kali ist dann: $2\,KaO, S_2O_6$, für das saure Salz: $(KaO, HO), S_2O_6$, für neutrales schwefelsaures Eisenoxyd. $2\,Fe_2O_3, 3\,S_2O_6$. Erhält die Schwefelsäure die Formel: $S\Theta_3$, nimmt man also das Atomgewicht des Schwefels zu 32, das des Sauerstoffs zu 16 an, so wird dadurch ohne weiteres die Schwefelsäure zu einer zweibasischen Säure. Neutrales schwefelsaures Kali ist dann: $Ka_2\Theta,S\Theta_3$; das zweifachsaure Salz ist: $(Ka.H)\,\Theta,S\Theta_3$; schwefelsaures Eisenoxyd ist: $Fe_1\Theta_3, 3\,S\Theta_3$. Verdoppelt man das Atomgewicht des Eisens (Fe = 56), so wird die letztere Formel zu $Fe_2\Theta_3, 3\,S\Theta_3$. Die Formel für schwefelsauren Kalk ist entweder: $Ca_2\Theta, S\Theta_3$ oder $Ca\Theta, S\Theta_3$, je nachdem Ca = 20 oder Ca = 40.

Betrachtet man die Hydrate der Säuren als die Säuren, so ist die Schwefelsäure, wenn sie einbasisch: HSO_4, wenn sie zweibasisch: $H_2S_2O_8$ oder $H_2S\Theta_4$. Danach erhält das neutrale schwefelsaure Kali die Formel: $KaSO_4$ oder $Ka_2S_2O_8$ oder $Ka_2S\Theta_4$; das saure Salz die Formel: $(Ka.H)\,S_2O_8$ oder $(Ka.H)\,S\Theta_4$. Der schwefelsaure Kalk ist dann: $CaSO_4$ oder $Ca_2S_2O_8$ oder aber $\overset{''}{Ca}S\Theta_4$. In der letzteren Formel ist Ca = 40; sie lässt ersehen, dass das Atom bivalent, zweiäquivalentig, ist, dass es H_2 im Hydrate, Ka_2 im Kalisalze vertritt. Das schwefelsaure Eisenoxyd ist, wenn die Säure einbasisch, $(\overset{'''}{Fe_2})\,S_3O_{12}$ oder $feSO_4$. Die erstere Formel entspricht der dreifachen Formel der Schwefelsäure, nämlich $H_3S_3O_{12}$; Fe_2 ist also äquivalent mit H_3, ist trivalent. Die zweite Formel entspricht der einfachen Formel der Säure: HSO_4; fe ist äquivalent H; fe ist das kleine Aequivalent des Eisens,

$^2/_3$ des grossen (Seite 57, 63, 92). Ist die Schwefelsäure zweibasisch, so erhält das schwefelsaure Eisenoxyd die Formeln: $(\overset{'''}{Fe_2})_2 S_6 O_{24}$ oder $fe_2 S_2 O_8$, den vorigen entsprechend, oder es erhält die Formeln: $(\overset{'''}{Fe_2})_2 S_3 \Theta_{12}$ oder $\overset{'''}{Fe_2} S_3 \Theta_{12}$ oder $\overset{VI}{Fe} S_3 \Theta_{12}$. In der ersten dieser Formeln ist Fe = 28; in der zweiten $Fe_2 = 56$; in der dritten Fe 112. Die Formeln entsprechen der dreifachen Formel der Schwefelsäure, nämlich $H_6 S_3 \Theta_{12}$; in der ersten ist Fe_2 dreiäquivalentig, in der zweiten Fe_2 dreiäquivalentig, in der letzten Fe sechsäquivalentig.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die folgenden typischen Formeln für die verschiedenen Salze. Neutrales schwefelsaures Kali: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2O_4}\\ Ka_2\end{matrix}\right\} O_4$ oder: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ Ka_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$; saures Salz: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2O_4}\\ Ka.H\end{matrix}\right\} O_4$ oder: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ Ka.H\end{matrix}\right\} \Theta_2$; schwefelsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2O_4}\\ Ca_2\end{matrix}\right\} O_4$ oder: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ \overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\} \Theta_2$; schwefelsaures Eisenoxyd: $\left.\begin{matrix}(\overset{''}{S_2O_4})_3\\ (\overset{'''}{Fe_2})_2\end{matrix}\right\} O_{12}$ oder: $\left.\begin{matrix}(\overset{''}{S}\Theta_2)_3\\ \overset{'''}{Fe_2}\end{matrix}\right\} O_6$ oder: $\left.\begin{matrix}(\overset{''}{S}\Theta_2)_3\\ \overset{VI}{Fe}\end{matrix}\right\} O_6$ oder: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ fe_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$. (Siehe übrigens Einleitung zu den Metallen und die betreffenden Salze.)

Zur Erkennung und Bestimmung der Schwefelsäure. — Die Schwefelsäure, sowohl in Lösungen des Hydrats (freie Schwefelsäure, wie man sagt), als auch in Lösungen ihrer Salze, wird leicht durch Lösungen von Barytsalzen (gewöhnlich wird Chlorbarium genommen) erkannt, welche einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervorbringen, der sich weder auf Zusatz von Salzsäure noch Salpetersäure löst. Nur die Selensäure verhält sich auf gleiche Weise und könnte deshalb mit der Schwefelsäure verwechselt werden; aber diese Säure kommt äusserst selten vor und man kann bei einer Untersuchung immer wissen, ob die Möglichkeit zu ihrer Entstehung aus Selenverbindungen vorhanden ist. Ausserdem wird selensaurer Baryt von kochender Salzsäure gelöst, während schwefelsaurer Baryt auch in siedender Salzsäure unlöslich ist (siehe Selensäure). Da der Schwefel aller Schwefelverbindungen in Schwefelsäure verwandelt wird, wenn man dieselben mit concentrirter Salpetersäure, oder mit Chlor bei Gegenwart von Wasser behandelt, oder mit Salpeter schmilzt, so lässt sich mit Hülfe von Barytsalzen der Schwefel auch in jeder andern Verbindung erkennen, namentlich auch in organischen Körpern.

Alle Schwefelsäure-Salze geben, wenn man sie, mit kohlensaurem Natron gemengt, auf der Kohle vor dem Löthrohre schmilzt, Schwefelnatrium (Natriumsulfuret), das einen braunen oder schwarzen Flecken von Schwefelsilber hervorbringt, wenn man es auf Silberblech oder eine Silbermünze in einen Tropfen Wasser legt, das ferner in einer Lösung von Nitroprussidnatrium eine prächtige Purpurfärbung hervorruft und das endlich, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure übergossen, Schwefelwasserstoffgas giebt, welches leicht durch den Geruch nach faulenden Eiern zu erkennen ist. Da auch andere Schwefelverbindungen, nicht allein die Schwefelsäure-Salze, wenn man sie mit kohlensaurem Natron auf Kohle schmel-

zen kann, die Bildung von Schwefelnatrium veranlassen, so kann man wiederum auf diese Weise den Schwefel in jeder Verbindung mit Leichtigkeit erkennen, z. B. in den Schwefelmetallen und in organischen Körpern, z. B. in den Haaren.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure, des Schwefelsäurehydrats, geschieht bequem und genau durch Titriren mit Normal-Alkalilösung (Seite 569).

Ehe man das Titrirverfahren kannte, wurde die Menge der Schwefelsäure in Lösungen des Hydrats auf die Weise ermittelt, dass man eine gewogene Menge der Lösung mit einer gewogenen Menge reinen Bleioxyds verdampfte, die mehr als hinreichend war, die Säure in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Der Unterschied zwischen dem Gewichte des stark ausgetrockneten oder schwach geglühten Rückstandes und des angewandten Bleioxyds ergiebt die Menge der von dem Bleioxyde aufgenommenen Schwefelsäure. Angenommen, man habe zu 25 Grm. Schwefelsäure von 1,8426 specif. Gewicht, nachdem sie mit Wasser verdünnt, 50 Grm. Bleioxyd gegeben, eingedampft, den Rückstand ausgetrocknet und gewogen und dessen Gewicht habe 70,41 Grm. betragen, so sind in den 25 Grm. der Säure 70,41 — 50 = 20,41 Grm. wasserfreie Schwefelsäure und (25 — 20,41) = 4,59 Grm. Wasser enthalten; in 100 daher 81,64 wasserfreie Säure und 18,36 Wasser. Das schwefelsaure Bleioxyd ist ein wasserfreies Salz, das Wasser des Säurehydrats wird durch das Bleioxyd deplacirt und geht beim Eindampfen weg.

Sowohl in Lösungen des Hydrats als in Lösungen von Schwefelsäure-Salzen lässt sich die Schwefelsäure durch Fällung mit einem Barytsalze quantitativ bestimmen. 100 schwefelsaurer Baryt enthalten 34,335 Schwefelsäure (wasserfrei); das Gewicht des schwefelsauren Baryts, in Grammen, multiplicirt mit 0,34335, ergiebt also das Gewicht der Schwefelsäure in Grammen. Wird die Fällung kalt ausgeführt, so tritt der schwefelsaure Baryt so höchst feinpulvrig auf, dass er schwierig auf dem Filter zu sammeln ist, weil er leicht durch die Poren des Papiers hindurchgeht. Aus heissen sauren Flüssigkeiten scheidet sich der Niederschlag grobkörniger aus; man fällt daher aus möglichst heissen und, wenn nöthig, mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeiten. Der Niederschlag muss sehr anhaltend mit heissem Wasser ausgesüsst werden, anfangs durch Decantiren, da er fast immer etwas von dem zur Fällung angewandten Barytsalze zurückhält. Besonders hartnäckig hängt ihm salpetersaurer Baryt an; man vermeide deshalb, wenn es angeht, dass Salpetersäure in der zu fällenden Flüssigkeit vorhanden sei und nehme Chlorbarium zur Fällung. Am sichersten ist es, den Niederschlag, nach dem Glühen, wobei man Desoxydation zu Schwefelbarium durch das Papier zu verhüten hat, mit salzsäurehaltigem Wasser auszuziehen und nochmals auszuwaschen. Stolba [1]) entfernt das anhängende Barytsalz durch heisse Digestion des mittelst Decantiren ausgewaschenen Niederschlags mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, der so viel Essigsäure zugesetzt ist, dass beim Erhitzen nicht Ausscheidung von basischem Salze stattfindet. Beim schliesslichen Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter wird zuletzt salzsäurehaltiges Waser angewandt. Um aus der Kupfersalzlösung etwaige Spuren von

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 782.

Schwefelsäure zu entfernen, und um sie mit schwefelsaurem Baryt zu sättigen, wird dieselbe, vor der Anwendung, heiss mit einigen Tropfen Chlorbariumlösung versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt. A. Mitscherlich löst den schwefelsauren Baryt, zu demselben Zwecke, nämlich zur Entfernung von anhängenden Barytsalzen, in heisser concentrirter Schwefelsäure (worin er, beiläufig gesagt, viel reichlicher löslich ist, als schwefelsaurer Kalk) und fällt ihn dann wieder durch Wasser.

Von Mohr und Wildenstein sind Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in den Salzen für technische Zwecke gegeben worden (siehe Fresenius: Quantitative Analyse).

An die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure schliesst sich die Ermittelung des Aequivalents der Säure an. Die Seite 503 angeführten Versuche zur Bestimmung des Aequivalents der Schwefelsäure führen natürlich auch zu dem Aequivalente der Schwefelsäure. 8,6465 Grm. schwefelsaures Silberoxyd ergaben, durch Glühen in Wasserstoffgas zersetzt, 5,9858 Grm. Silber. Diese entsprechen 6,4291 Grm. Silberoxyd (108 : 116 = 5,9858 : x). Es bleiben also für Schwefelsäure 2,2174 Grm. (8,6465 — 6,4291). Auf 1 Aeq. Silberoxyd (116) kommen hiernach 40 Schwefelsäure (6,4291 : 2,2174 = 116 : x), welche 1 Aeq. ausmachen, wenn man annimmt, dass das Salz aus 1 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure besteht.

Auch aus der Zusammensetzung des schwefelsauren Bleioxyds lässt sich das Aequivalent der Säure finden. Man übergiesst eine gewogene Menge reinen Bleioxyds mit mehr Schwefelsäure, als zur Umwandlung in schwefelsaures Bleioxyd erforderlich ist und dampft zur Trockne ein. Der Gewichtsüberschuss ergiebt die Menge von Schwefelsäure, welche hinreichte, um mit dem Bleioxyde schwefelsaures Bleioxyd zu bilden. Angenommen, man habe 10 Grm. Bleioxyd angewandt und 13,585 Grm. schwefelsaures Bleioxyd erhalten, so haben sich 10 Grm. Bleioxyd mit 3,585 Grm. Schwefelsäure verbunden. Das Aequivalent des Bleioxyds zu 111,6 gesetzt, wird das Aequivalent der Schwefelsäure 40 (10 : 3,585 = 111,6 : x), wenn man in dem schwefelsauren Bleioxyd auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Säure annimmt.

Das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in der Schwefelsäure, die quantitative Zusammensetzung der wasserfreien Schwefelsäure, lässt sich auf folgende Weise finden. Man wägt 5 Grm. Schwefel ab und verwandelt diese, in einem kleinen Glaskolben, durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure in Schwefelsäure. Nachdem die Umwandlung erfolgt, das heisst der Schwefel vollständig verschwunden ist, erhitzt man die Lösung bis zur gänzlichen Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure, wonach eine reine verdünnte Schwefelsäure zurückbleibt. In dieser bestimmt man die Menge der Schwefelsäure mittelst Bleioxyd, wie es oben angegeben; man giebt in dieselbe 50 Grm. Bleioxyd, dampft zur Trockene und wägt den Rückstand. Angenommen, das Gewicht des Rückstandes betrage 62,5 Grm., so erhält man, indem man das Gewicht des angewandten Bleioxyds, also 50 Grm. abzieht, für Schwefelsäure 12,5 Grm., welche aus 5 Grm. Schwefel entstanden sind. 12,5 Grm. Schwefelsäure bestehen also aus 5 Grm. Schwefel und 7,5 Grm. Sauerstoff. Das Aequivalent der Schwefelsäure ist oben zu 40 gefunden worden; in dieser Gewichtsmenge sind nun, nach unserem Versuche, enthalten 16 Schwe-

fel und 24 Sauerstoff (12,5 : 5 = 40:16 und 12,5 : 7,5 = 40 : 24), was, wie ein Blick zeigt, 1 Aeq. Schwefel auf 3 Aeq. Sauerstoff ausmacht $\left(\frac{16}{16} = 1 \text{ Schwefel } \frac{24}{8} = 3 \text{ Sauerstoff}\right)$.

Da bei dem Verjagen der Salpetersäure aus der entstandenen Schwefelsäure stets von der letzteren Säure etwas mit entweicht, so kann der Versuch in Wirklichkeit nie ein sehr genaues Resultat geben, aber immer wird sich doch aus dem Resultate das Verhältniss der Aequivalente erkennen lassen. Angenommen, man habe nicht 62,5 Grm., sondern nur 62 Grm. Rückstand erhalten, so würde man schliessen, dass aus 5 Grm. Schwefel nur 12 Grm. Schwefelsäure entstanden seien, und 40 Schwefelsäure (1 Aeq.) würden hiernach 16,66 Schwefel und 23,34 Sauerstoff enthalten. Ohngeachtet dieses bedeutenden Fehlers in der Bestimmung der Menge der Schwefelsäure, welche aus einer gewissen Menge Schwefel gebildet wird, ergiebt sich doch aus dem Resultate kein anderes Verhältniss der Aequivalente Schwefel und Sauerstoff in der Säure, als das von 1 : 3.

Auch durch Umwandlung des Schwefelbleis (PbS) in schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3), lässt sich die Zusammensetzung der Schwefelsäure ermitteln. Man übergiesst 10 Grm. völlig reinen krystallisirten Bleiglanzes, welcher Schwefelblei ist, im höchst fein gepulverten Zustande, in einem kleinen Kolben mit concentrirter Salpetersäure und digerirt, bis er vollständig in weisses schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt ist. Man verdampft dann die überschüssige Salpetersäure, trocknet und wägt das schwefelsaure Bleioxyd. Angenommen das Gewicht betrage 12,676 Grm., so ergiebt sich, dass das Blei und der Schwefel der 10 Grm. Schwefelblei 2,676 Grm. Sauerstoff aufgenommen haben. 10 Grm. Schwefelblei bestehen aus 8,66 Grm. Blei und 1,34 Grm. Schwefel; die 8,66 Grm. Blei bedürfen, um in Bleioxyd umgewandelt zu werden 0,6686 Grm. Sauerstoff, zieht man diese von 2,676 Grm., der ganzen aufgenommenen Menge ab, so bleiben 2,0074 Grm. Sauerstoff, welche von den 1,34 Grm. Schwefel aufgenommen sind. Die Schwefelsäure enthält hiernach auf 1,34 Schwefel 2,0074 Sauerstoff; 40 Schwefelsäure (1 Aequiv.) bestehen aus 16,01 Schwefel und 23,99 Sauerstoff, das ist aus 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff.

Verbindung der Schwefelsäure mit salpetriger Säure und Untersalpetersäure. — Als H. Rose [1]) in einem Kolben, dessen Wandung mit einer sehr dünnen Schicht wasserfreier Schwefelsäure überzogen war und aus welchem die atmosphärische Luft durch ein sauerstoffgasfreies Gas, also durch Stickstoffgas oder Kohlensäuregas ausgetrieben worden war, getrocknetes Stickstoffoxydgas bis zur Sättigung eintreten liess, resultirte eine harte amorphe Verbindung, die nach dem Schmelzen krystallisirte und ohne Zersetzung zu erleiden sublimirt werden konnte. H. Rose betrachtete die Verbindung als eine Verbindung von Stickstoffoxyd und Schwefelsäure und gab ihr, nach der gefundenen Menge von Schwefelsäure die Formel: $NO_2, 2\,SO_3$. Eisenvitriollösung wird von der geringsten Menge der Verbindung braun gefärbt und mit Weingeist giebt sie Salpe-

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 605.

teräther, was es sehr zweifelhaft erscheinen liess, dass sie Stickstoffoxyd enthalte.

Brüning [1]) stellte die Verbindung auf ganz ähnliche Weise dar, er liess nämlich auf wasserfreie Schwefelsäure Stickstoffoxydgas in einem zugeschmolzenen Kolben oder in zugeschmolzenen Röhren wirken und unterstützte die Wechselwirkung durch gelindes Erwärmen. Beim Oeffnen des Kolbens und der Röhren zeigte sich der Geruch nach schwefliger Säure; die Schwefelsäure hatte also Sauerstoff an das Stickstoffoxyd abgegeben. Sowohl aus der Menge der entstandenen schwefligen Säure, als auch aus dem Stickstoffgehalte und dem Schwefelsäuregehalte der Verbindung ergab sich für dieselbe die Formel: $NO_3, 2\,SO_3$, nach welcher sie also eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure ist, die auf folgende Weise entsteht: NO_2 und $3\,SO_3$ geben: $NO_3, 2\,SO_3$ und SO_2. Die Verbindung schmilzt bei 217° C., ist geschmolzen röthlich gelb, wird bei stärkerem Erhitzen dunkler und verflüchtigt sich endlich bei ziemlich hoher Temperatur. An der Luft giebt sie salpetrige Dämpfe aus und zerfliesst, indem sie Wasser anzieht; durch Wasser wird sie sogleich zersetzt unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen.

Dieselbe Verbindung erhielt früher schon De la Provostaye [2]), als er in zugeschmolzenen Röhren flüssige schweflige Säure, durch Verdichtung des Gases entstanden, und flüssige Untersalpetersäure, nämlich den verflüssigten Dampf aus salpetersaurem Bleioxyd (Seite 456), auf einander wirken liess. Wenn die Glasröhren nicht zertrümmert wurden, — sie werden leicht zertrümmert, was zu grosser Vorsicht mahnt — so war nach drei Tagen der grösste Theil der Flüssigkeit in eine starre Masse verwandelt. Beim Oeffnen der Röhren verdampft der flüssige, grüngefärbte Antheil mit explosionsartiger Heftigkeit in rothen Dämpfen und die starre Verbindung blieb zurück. Durch Erhitzen, zunächst in zugeschmolzenen Röhren, auf 120° C., dann in offnen Röhren auf 217° bis 230° C. wurde sie rein erhalten. Sie war im Aeussern der wasserfreien Schwefelsäure ganz ähnlich, krystallinisch oder krystallisirt. Die Formel, welche ihr De la Provostaye gab, ist dieselbe, welche Brüning später für die von ihm erhaltene Verbindung fand, nämlich $NO_5, 2\,SO_3$. Die Entstehung der Verbindung aus schwefliger Säure und Untersalpetersäure erklärt sich wie folgt: $2\,NO_4$ und $2\,SO_2$ geben: $NO_3, 2\,SO_3$ und NO_3. Die grüne Flüssigkeit, welche beim Oeffnen der Röhre verdampft, ist danach salpetrige Säure gemengt mit der überschüssigen Untersalpetersäure.

Als Weber [3]) zu wasserfreier Schwefelsäure Untersalpetersäure (die Dämpfe von salpetersaurem Bleioxyd) treten liess, wurde diese unter Erwärmung absorbirt und es entsand eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu weissen krystallinischen Krusten erstarrte. Durch vorsichtiges Schmelzen und Ausbreiten über die Wand des Kolbens liess sich die Verbindung vollständig gesättigt mit Untersalpetersäure darstellen. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel: $NO_4, 2\,SO_3$, also einer Verbindung von Untersalpetersäure und Schwefelsäure. Die Formel lässt sich durch Verdoppelung in die Formel: $NO_3, 2\,SO_3 + NO_5, 2\,SO_3$ umwandeln, wie

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLVII, S. 605. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 377. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 401. — [4]) Pogg. Ann. Bd. CXXIII, S. 337.

man die Untersalpetersäure als Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure betrachten kann. Wurde die Verbindung in einem langen Reagensglase zum Sieden erhitzt, so entwickelte sie lebhaft Sauerstoffgas und Untersalpetersäuredampf; nachdem die Gasentwicklung aufhörte, blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten heller wurde und später zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Diese Masse war die Verbindung: $NO_3, 2 SO_3$, also die oben erwähnte Verbindung von De la Provostaye, Brüning, H. Rose.

Verschieden von dieser Verbindung ist die krystallinische oder krystallisirte Verbindung, welche entsteht, wenn Untersalpetersäure und Schwefelsäurehydrat zusammentreffen. Leitet man Untersalpetersäuredampf in einen kleinen Kolben, auf dessen Wand concentrirte Schwefelsäure ausgebreitet ist (man dreht den Kolben fortwährend), so wird der Dampf begierig absorbirt und es bildet sich rasch eine farblose krystallinische oder krystallisirte Masse (Gay-Lussac, Gaulthier de Claubry, Otto). — Giebt man zu rother, stark gefärbter, rauchender Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure, so wird jene farblos und aus dem Gemische scheiden sich beim Erkalten Krystalle der Verbindung aus (Bussy).

Es ist aber keineswegs durchaus erforderlich, die Untersalpetersäure und das Schwefelsäurehydrat unmittelbar auf einander wirken zu lassen, die Verbindung resultirt stets auch, wenn, beim Vorhandensein der einen Säure, Gelegenheit zur Entstehung der anderen gegeben ist und selbst unter Umständen, wo beide Säuren erst entstehen. So bildet sie sich, wenn man Stickstoffoxydgas in einen Kolben treten lässt, dessen Wand mit concentrirter Schwefelsäure benetzt ist; das Stickstoffoxydgas wird hier zunächst durch den Sauerstoff der Luft des Kolbens in Untersalpetersäure verwandelt. — Sie bildet sich ferner, wenn man Stickstoffoxydgas zu einem Gemische oder in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure leitet (Otto). Aus dem Stickstoffoxyde und der Salpetersäure entsteht hier Untersalpetersäure. — Auch beim Einleiten von Schwefligsäuregas in hoch concentrirte Salpetersäure oder rothe rauchende Salpetersäure (Gaulthier de Claubry, Persoz) oder ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie erhalten; schweflige Säure und concentrirte Salpetersäure geben bekanntlich Schwefelsäure und Untersalpetersäure. — Endlich tritt die Verbindung auch auf, wenn Schwefligsäuregas, Stickstoffoxydgas, Luft (oder Sauerstoffgas) und etwas Wasser zusammentreffen, so bei dem Processe der Fabrikation der englischen Schwefelsäure, wenn nicht hinreichend Wasserdampf in die Bleikammern geleitet wird (S. 527 und 528, auch 530). Es waren Clement und Desormes, welche zuerst ihre Entstehung bei dem Schwefelsäureprocesse beobachteten und man glaubte zu einer Zeit, dass ihre Bildung wesentlich sei für den Process. Daher schreibt sich die noch jetzt übliche Benennung der Verbindung: krystallisirte Verbindung der Bleikammern, Krystalle der Bleikammern.

Die Eigenschaften dieser Verbindung, deren Krystallform, nach Müller, wahrscheinlich dem gerad-rhombischen Systeme angehört, sind wesentlich die der oben beschriebenen Verbindung. Sie zerfliesst an der Luft; man muss sie deshalb unter einer Glocke über Schwefelsäure oder im Vacuo trocknen, auf einem trocknen Ziegelsteine, welcher die anhängende Mutterlauge einsaugt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie, nament-

lich in der Wärme, reichlich gelöst; ist daher bei ihrer Darstellung Schwefelsäure überschüssig, so resultirt eine Lösung derselben in Schwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure wirkt wenig lösend, man kann die Krystalle durch Abwaschen mit Salpetersäure von anhängender Schwefelsäure befreien. Von Wasser wird sie, so wie ihre Lösung in Schwefelsäure, auf ähnliche Weise zerlegt, wie rothe rauchende Salpetersäure. Giebt man nämlich zu derselben wenig Wasser, so entweichen rothe salpetrige Dämpfe, auf allmäligen Zusatz von mehr Wasser entsteht eine grüne, dann eine blaue, endlich eine farblose Flüssigkeit, unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas (Seite 396). Bringt man die Verbindung in viel und kaltes Wasser, tröpfelt man z. B. die Lösung derselben (in Schwefelsäure) in viel Wasser, so resultirt sogleich eine farblose Flüssigkeit, welche in Folge der Entwicklung von Stickstoffoxydgas lebhaft moussirt. Erwärmt man dann die Flüssigkeit, so findet sich in derselben, neben Schwefelsäure, Salpetersäure. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung, durch stärkeres Erhitzen wird sie nicht oder doch nur unvollständig zerlegt, sie lässt sich destilliren und namentlich zeigt ihre Lösung in Schwefelsäure in dieser Beziehung eine grosse Beständigkeit. Daher kommt es, dass eine Schwefelsäure, welche durch sie verunreinigt ist, nicht durch Erhitzen oder durch Destillation davon befreit werden kann (Seite 558). Verdünnt man aber die Säure mit Wasser, so erfolgt die Zersetzung, wie angegeben, und die in der verdünnten Säure zurückbleibende Salpetersäure geht dann beim Eindampfen vollständig fort. Die Verbindung bläut Jodkaliumkleister, macht nämlich aus Jodkalium Jod frei, und entfärbt die rothe Lösung des übermangansauren Kalis. Eine Lösung von Eisenvitriol wird von ihr dunkel gefärbt, wie von Salpetersäure; Brucin wird von ihr geröthet (S. 556).

Wenige Verbindungen sind im Laufe der Zeit so oft wiederholt untersucht worden, wie unsere Verbindung, die Krystalle der Bleikammern, ein Beweis, dass die Schlüsse auf die Zusammensetzung, auf die Constitution der Verbindung, welche man aus den Untersuchungen zog, angezweifelt wurden [1]). Dazu kam noch, dass man sie mit der oben besprochenen, jetzt als wasserfreie Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure erkannten Verbindung zusammenwarf, während sie doch Schwefelsäurehydrat enthält. Clement und Desormes, und später A. Rose nahmen sie für eine Verbindung von Stickstoffoxyd und Schwefelsäure; sie ging deshalb längere Zeit hindurch unter dem Namen schwefelsaures Stickstoffoxyd. Gaulthier de Claubry, de la Provostaye, Mitscherlich und Andere hielten sie für eine Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure. Mir schien es, aus Gründen, die ich in der vorigen Auflage angegeben habe, eher wahrscheinlicher, als unwahrscheinlicher, dass sie aus Untersalpetersäure und Schwefelsäure bestehe. Dieser Ansicht stimmten Weltzien

[1]) Clement et Desormes, Ann. d. Chimie T. LIX, p. 335; Gehlen's Journ. 1807. Bd. IV, S, 457. — Henry, Pogg. Ann. Bd. VII, S. 135. — Bussy, Pogg. Ann. Bd. XX, S. 174. — Gaulthier de Claubry, Pogg. Ann. Bd. X, S. 467. — Thomson, Journ. de Pharm. T. XXII, p. 655. — De la Provostaye, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 401. — Adolph Rose, Pogg. Ann. Bd. L, S. 161; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 485. — Kuhlmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 319. — Otto, vorige Aufl. des Lehrbuchs. — Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 213. — Müller, Ebend. Bd. CXXII, S. 1. — Weber, Chem. Centralbl. 1862, S. 280.

und Müller bei, während Weber, nach neueren Untersuchungen, es für unzweifelhaft hält, dass sie nach der Formel: $2\,SO_3 + HO + NO_3$ zusammengesetzt ist. Die Formel kann geschrieben werden: $NO_3, SO_3 + HO, SO_3$ und drückt dann eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat und schwefelsaurer salpetriger Säure aus. Man kann sie auch schreiben: $NO_3, 2\,SO_3, + HO$, die Verbindung ist dann die oben besprochene wasserfreie Verbindung plus 1 Aeq. Wasser. Die typische Formel ist: $\left.\begin{matrix} S\overset{\prime\prime}{\Theta}_2 \\ N\Theta.H \end{matrix}\right\}\Theta_2$, sie bezeichnet Schwefelsäurehydrat, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical $N\Theta$ vertreten ist.

Dass die Verbindung nicht Stickstoffoxyd enthält, ist gewiss; ihre Entstehung und Zersetzung spricht dagegen. Schwefelsäurehydrat nimmt von Stickstoffoxydgas auch nicht eine Spur auf; die Verbindung entsteht aus beiden nur, wenn gleichzeitig Luft (Sauerstoff) vorhanden ist. Die Verbindung giebt bei der Zersetzung durch Wasser rothe salpetrige Dämpfe, auch wenn die Zersetzung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas ausgeführt wird. Ihre Entstehung, ihre Eigenschaften und ihre Zersetzung durch Wasser, erklären sich aber gleichgut, mag sie Untersalpetersäure oder salpetrige Säure enthalten. Enthält sie salpetrige Säure, so muss bei der Bildung derselben aus Untersalpetersäure und Schwefelsäurehydrat, gleichzeitig Salpetersäurehydrat entstehen: $2\,(HO, SO_3)$ und $2\,NO_4$ geben: $NO_3, SO_3 + HO, SO_3$ und HO, NO_5, die Krystalle müssen also stets von einer Mutterlauge von Salpetersäurehydrat durchdrungen sein. Dass dem so sei, sagt Weber, während ich niemals eine Mutterlauge wahrnehmen konnte, deshalb die Entstehung von Salpetersäurehydrat in Abrede stellte.

Die Formel, welche Weltzien für die Verbindung gab, nämlich: $3\,SO_3 + 2\,HO + NO_4$, ist von Weber durch Ermittlung der Menge des auf Eisenoxydul (im Eisenvitriol) übertragbaren Sauerstoffs beseitigt. Diese Menge ist für Untersalpetersäure 2 Aequiv., für salpetrige Säure 1 Aequiv. Nach der Formel von Weltzien müsste die Verbindung 8,7 Proc. Sauerstoff an Eisenvitriol abgeben, nach der Formel von Weber 6,3 Procent; Weber fand 5,8 bis 6,3 Procent. Enthielte die Verbindung Stickstoffoxyd, so könnte sie, beiläufig gesagt, keinen Sauerstoff an Eisenoxydul abgeben.

Ist gegründet, was Bussy sagt, dass Vitriolöl aus einem Gemenge von Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas, auf 4 Vol. des ersteren, höchstens 1 Vol. des letzteren aufnimmt, so spräche auch dies dafür, dass die Verbindung salpetrige Säure enthält, denn 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben salpetrige Säure.

Sehr interessant ist die Wirkung, welche schweflige Säure auf die Verbindung ausübt. Leitet man Schwefligsäuregas in die Schwefelsäurelösung der krystallisirten Verbindung, so färbt sich dieselbe prächtig dunkelblau, namentlich, wenn man von Zeit zu Zeit erhitzt, und lässt man überschüssiges Schwefligsäuregas in einen Ballon treten, dessen Wand mit Krystallen der Verbindung überzogen ist, so nimmt man auch hier an einzelnen Stellen eine bläuliche Färbung wahr, namentlich wo Tropfen sich bilden (O.). A. Rose beobachtete die Entstehung einer ganz gleichen blauen Flüssigkeit beim Einleiten von Stickstoffoxydgas in Schwefelsäurehydrat (natürlich wenn Luft nicht ausgeschlossen O.). Offenbar findet also die Bildung einer

blauen Verbindung statt, wenn desoxydirende Substanzen auf unsere Verbindung einwirken. Dies Verhalten der letzteren veranlasste mich vorzüglich, in derselben Untersalpetersäure anzunehmen; ich sagte, bis eine bessere Erklärung der Farbenveränderung gegeben werde, sei es wohl zu rechtfertigen, wenn man die blaue Färbung der Bildung von salpetriger Säure zuschriebe; man dürfe glauben, dass das Schwefligsäuregas und das Stickstoffoxydgas die Untersalpetersäure zu salpetriger Säure desoxydirten. Enthält unsere Verbindung schon salpetrige Säure, so giebt es in diesem Augenblicke keine Erklärung für die Entstehung der blauen Farbe [1]. Die blaue Verbindung ist übrigens nicht sehr beständig; es entwickelt sich aus ihr Stickstoffoxydgas und zwar beim Schütteln in so kleinen Blasen, dass die Flüssigkeit ganz dickflüssig, schaumig und fast farblos wird, wie es schon A. Rose beobachtete. In der Ruhe entweicht dann das Gas und die blaue Farbe kehrt wieder. Mit der Zeit scheint sie aber völlig entfärbt zu werden und sehr bald wird sie es bei Zutritt von Luft.

Noch mag schliesslich einer von Schönbein gefundenen Entstehungsweise unserer Verbindung Erwähnung geschehen. Giebt man zu 60 Thln. eines Gemisches aus 9 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. Salpetersäurehydrat 1 Thl. Schwefel, so entbindet sich schon bei 0^0 C. schweflige Säure in reichlicher Menge; das Gemisch erhitzt sich, schäumt stark und endlich, wenn aller Schwefel gelöst ist, hört die Entwicklung von schwefliger Säure auf. Die Hälfte des Schwefels geht als schweflige Säure weg; die zurückbleibende Flüssigkeit ist farblos, dickflüssig und verhält sich wie die Lösung der Krystalle der Bleikammern in Schwefelsäure.

Nitroschwefelsäure. — H. Davy machte zuerst die Beobachtung, dass Stickstoffoxydgas von einem Gemische aus schwefligsaurem Natron und Aetznatron absorbirt wird, und dass eine Verbindung entsteht, deren vorzüglichste Eigenschaft ist, auf Zusatz einer Säure eine beträchtliche Menge Stickstoffoxydul auszugeben. Er schloss hieraus, dass das entweichende Stickstoffoxydul mit dem Natron vereinigt gewesen sei und sah dies als ein Beispiel der Verbindung dieses neutralen Oxyds mit einem Alkali an. Da das schwefligsaure Natron zu gleicher Zeit zu schwefelsaurem Natron wurde, so schien die Umwandlung des Stickstoffoxyds in Stickstoffoxydul erklärt zu sein.

Pelouze hat nun aber gezeigt, dass unter den angegebenen Umständen eine Säure von der empirischen Formel: SNO_4 gebildet wird; er nannte dieselbe Nitroschwefelsäure, weil sie als Schwefelsäure betrachtet werden kann, in der ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Stickstoffoxyd vertreten ist, also als: $S{}^{O_2}_{NO_2}$. Sie lässt sich auch für eine Verbindung von schwefliger Säure mit Stickstoffoxyd, für eine gepaarte schweflige Säure nehmen und erhält dann den Namen nitroschweflige Säure und die Formel: $\widehat{NO_2}SO_2$.

Mischt man über Quecksilber 1 Vol. schweflige Säure und 2 Vol. Stickstoffoxyd, so findet keine Veränderung statt; bringt man aber eine

[1] Nach mündlicher Mittheilung wird sich Weber mit dem Gegenstande beschäftigen.

concentrirte Lösung von Aetzkali zu dem Gasgemenge, so verschwindet es nach einigen Stunden, und bildet mit dem Kali das Kalisalz der Säure.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammon, welche mit dem 5- bis 6fachen Volumen Ammoniakflüssigkeit gemischt ist, einige Stunden hindurch Stickstoffoxydgas, so scheiden sich nach und nach schöne Krystalle von nitroschwefelsaurem Ammon aus, die man mit erkälteter Ammoniakflüssigkeit abwäscht, welche ihre Zersetzung verzögert und weniger als reines Wasser von denselben auflöst. Die getrockneten Krystalle muss man in ein gut zu verschliessendes Gefäss bringen; sie halten sich dann unverändert. Auf dieselbe Weise können die entsprechenden Kali- und Natron-Salze dargestellt werden. Die Salze sind neutral, haben einen scharfen, etwas bittern Geschmack.

Giebt man zu einer Lösung der Nitroschwefelsäure-Salze eine Säure, um die Nitroschwefelsäure isolirt zu erhalten, so zersetzt sich die letztere, sobald sie in Freiheit gesetzt ist, allmälig in Schwefelsäure und Stickstoffoxydul, welches letztere unter Aufbrausen entweicht (siehe oben). Selbst Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung.

Das nitroschwefelsaure Kali wird beim Erhitzen zu schwefligsaurem Kali und giebt wieder Stickstoffoxyd aus; das Natron- und Ammon-Salz aber werden zu Schwefelsäure-Salzen und geben Stickstoffoxydul aus. Bei dem Ammon-Salze erfolgt die Zersetzung unter Explosion. Man hat noch kein unlösliches Salz der Säure erhalten; es scheint auch kein solches zu geben, denn bringt man Salze, wie Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zinkoxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd oder salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von nitroschwefelsaurem Ammon, so bewirken sie eine lebhafte Entwicklung von Stickstoffoxydul und die Bildung von schwefelsaurem Ammon, d. h., sie zersetzen das nitroschwefelsaure Ammon gerade so, wie es freie Säuren thun. Auch nicht Salze der alkalischen Erden und Erden konnten bis jetzt erhalten werden.

Die Nitroschwefelsäure-Salze wetteifern hinsichtlich der leichten Zersetzbarkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyde. Sie erhalten sich in Lösung nicht unverändert, selbst nicht bei gewöhnlicher Temperatur, und zerfallen in Schwefelsäure-Salze und Stickstoffoxydul bei der blossen Berührung mit gewissen Substanzen, welche selbst keine Veränderung erleiden, z. B. mit Platinschwamm, mit Silber und Silberoxyd, Kohlenpulver und Mangansuperoxyd (Contactwirkung).

Schwefelstickstoffsäuren (*Acides sulfazotés*). — Fremy[1]) hat eine Reihe von Verbindungen dargestellt, welche als die Salze verschiedener, aus Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren erscheinen. Sie werden theils durch Einwirkung von Schwefligsäuregas auf stark alkalische Lösungen von salpetrigsaurem Kali oder salpetrigsaurem Ammon erhalten — Natron giebt, was auffallend, zu ihrer Entstehung nie Veranlassung — theils sind sie Zersetzungsproducte der so entstehenden Verbindungen durch Wasser oder oxydirende Körper. Die Salze zeigen weder das Verhalten von Schwefligsäure- oder Schwefelsäure-Salzen, noch das von Salpetrigsäure- oder Salpetersäure-Salzen, und der Wasserstoff

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 315.

kommt darin nicht als Wasser vor, da er bei Zersetzung derselben als Ammoniak auftritt.

Wasser zersetzt die Salze; als Resultat der Zersetzung werden aus den Elementen der Säuren schliesslich stets Ammoniak und Schwefelsäure gebildet und es treten ausserdem Sauerstoff oder schweflige Säure auf, je nachdem Sauerstoff oder Schwefel im Ueberschusse vorhanden ist. Eine ganz gleiche Zersetzung erleiden die Säuren in der Regel, wenn man sie aus den Salzen abzuscheiden sucht; sie können fast sämmtlich nur in Verbindung mit Basen bestehen.

Die Säuren sind mehrbasische, die Salze enthalten 2, 3, selbst 4 Aeq. Base. Die Kalisalze geben beim Erhitzen Ammoniak aus, neben schwefliger Säure oder rothen salpetrigen Dämpfen, oder beiden; es hinterbleibt neutrales oder saures schwefelsaures Kali.

Seit Fremy's Untersuchung der Salze der Schwefelstickstoffsäuren hat sich kein anderer Chemiker mit denselben befasst. Ihre Constitution ist unklar; Fremy hält die Säuren für den organischen Verbindungen analoge Verbindungen. Ich begnüge mich die folgende Uebersicht der Säuren (wie sie in den Salzen mit Basen verbunden sind) zu geben; man wird daraus die Namen, die Zusammensetzung und die Beziehung erkennen, welche in der Zusammensetzung der einzelnen Säuren stattfindet. Wer mehr wissen will, dem ist sicher Fremy's oben citirte Abhandlung zugänglich:

Sulfazinige Säure .	$S_3NH_3O_{12}$	$= 3SO_2, NO_3, 3HO$	$= H_3N, 3SO_3, O_3$
Sulfazinsäure	$S_4NH_3O_{14}$	$= 4SO_2, NO_3, 3HO$	$= H_3N, 4SO_3, O_2$
Sulfazotinsäure . . .	$S_5NH_3O_{16}$	$= 5SO_2, NO_3, 3HO$	$= H_3N, 5SO_3, O$
Sulfazilinsäure	$S_4NH\,O_{12}$	$= 4SO_2, NO_3, HO$	
Metasulfazilinsäure .	$S_6NH_3O_{20}$	$= \left.\begin{matrix}4SO_2\\2SO_3\end{matrix}\right\} NO_3, 3HO$	$= H_3N, 6SO_3, O_2$
Sulfazidinsäure . . .	$S_2NH_3O_7$	$= S_2O, NO_3, 3HO$	$= H_3N, 2SO_3, O$
Sulfammonsäure . . .	$S_8NH_3O_{22}$	$= 8SO_2, NO_3, 3HO$	$= H_3N, 6SO_3, 2SO_2$
Metasulfamidinsäure	$S_6NH_3O_{16}$	$= \left.\begin{matrix}4SO_2\\S_2O_2\end{matrix}\right\} NO_3, 3HO$	$= H_3N, 4SO_3, 2SO_2$
Sulfamidinsäure . . .	$S_4NH_3O_{10}$	$= 2S_2O_2, NO_3, 3HO$	$= H_3N, 2SO_3, 2SO_2$

Unterschwefelsäure, Dithionsäure. — Wasserfrei, Formel: S_2O_5; Aequivalent: 72 oder 900. In 100: Schwefel 44,4, Sauerstoff 55,6. — Hydrat: HO,S_2O_5 oder HS_2O_6 (einbasische Säure), auch: $H_2S_2\Theta_6$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}\Theta_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Unterschwefelsäure) Aeq. 162 (zweibasische Säure).

Die Unterschwefelsäure wurde im Jahre 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. Im wasserfreien Zustande (Unterschwefelsäureanhydrid) ist sie nicht gekannt, nur in Verbindung mit Wasser (im Hydrat) oder mit Basen (in Salzen).

Giebt man in wässrige schweflige Säure, die sich in einer Flasche befindet, fein gepulverten Braunstein (Mangansuperoxyd) und schüttelt man, so verschwindet der charakteristische Geruch der schwefligen Säure sehr bald und die Flüssigkeit enthält dann unterschwefelsaures Manganoxydul:

$$MnO_2 \text{ und } 2SO_2 \text{ geben: } MnO, S_2O_5.$$

1 Aeq. Superoxyd giebt also 1 Aeq. Sauerstoff an 2 Aeq. schweflige Säure ab und verwandelt diese in Unterschwefelsäure, welche an das aus dem

Superoxyde entstandene Manganoxydul tritt. Die Temperatur muss niedrig gehalten werden, weil bei Temperaturerhöhung schwefelsaures Manganoxydul entsteht:

$$MnO_2 \text{ und } SO_2 \text{ geben: } MnO, SO_3.$$

Auf diesen Process gründet sich die Bereitung des Hydrats der Unterschwefelsäure, oder einer Lösung desselben, so wie die Darstellung der Salze der Säure. Man operirt auf folgende Weise. Sehr fein gepulverter Braunstein wird in kaltes Wasser gerührt und durch die trübe Flüssigkeit Schwefligsäuregas geleitet. Das Gas kann aus Schwefelsäure und aus Kohle bereitet werden, da eine Beimengung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas nicht schadet. Die angeführte Wechselwirkung zwischen dem Superoxyde und der schwefligen Säure erfolgt unter Wärmeentwicklung, man muss daher für gute Abkühlung Sorge tragen, um die Bildung von Schwefelsäure möglichst zu verhüten. Die entstandene Lösung von unterschwefelsaurem Manganoxydul wird abfiltrirt und zu derselben eine Lösung von Barythydrat (Aetzbaryt) oder Schwefelbarium gegeben, bis dieselbe eben anfängt, alkalisch zu reagiren. Mangan und Barium vertauschen die Plätze, es entstehen Manganoxydulhydrat oder Schwefelmangan und unterschwefelsaurer Baryt:

$$MnO, S_2O_5 \text{ und } BaO, HO \text{ geben: } BaO, S_2O_5 \text{ und } MnO, HO$$

$$\text{oder: } MnO, S_2O_5 \text{ und } BaS \text{ geben: } BaO, S_2O_5 \text{ und } MnS.$$

Der unterschwefelsaure Baryt bleibt in Lösung, Manganoxydulhydrat oder Schwefelmangan fallen nieder, zugleich mit schwefelsaurem Baryt, da sich die Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul nicht ganz verhüten lässt. Die abfiltrirte Lösung liefert beim Verdampfen schöne Krystalle des Salzes: $BaO, S_2O_5 + 2HO$.

Zu 100 Thln. dieser in Wasser gelösten Krystalle giebt man nun 29,5 Theile Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3, das man zuvor mit dem dreifachen bis vierfachen Gewichte Wasser verdünnt hat, oder eine äquivalente Menge verdünnterer Säure, z. B. 30 Thle. englische Schwefelsäure. Die Schwefelsäure scheidet den Baryt als unlöslichen schwefelsauren Baryt ab, Unterschwefelsäurehydrat bleibt in Lösung:

$$BaO, S_2O_5 \text{ und } HO, SO_3 \text{ und x aq. geben: } BaO, SO_3 \text{ und } HO, S_2O_5 \text{ u. x aq.}$$

Man lässt den schwefelsauren Baryt sich absetzen, prüft die Lösung mit Schwefelsäure, ob der Baryt daraus vollständig gefällt ist, und mit Barytsalzlösung, ob nicht schon etwas Schwefelsäure überschüssig vorhanden ist, und entfernt eventuell jenen oder diese vorsichtig durch Schwefelsäure oder unterschwefelsauren Baryt.

Hierauf filtrirt man die farblose, geruchlose saure Lösung ab und lässt sie im luftleeren Raume (unter der Glocke der Luftpumpe) über concentrirter Schwefelsäure verdunsten, um sie zu concentriren. Sie kann so auf das specifische Gewicht 1,347 gebracht werden; bei dem Versuche, sie über diesen Punkt zu concentriren, zerfällt das Säurehydrat in schweflige Säure, welche weggeht und Schwefelsäurehydrat, das zurückbleibt (HO, S_2O_5 giebt HO, SO_3 und SO_2). In höherer Temperatur wird die Lösung, selbst die verdünnte, auf gleiche Weise zersetzt, man darf sie deshalb nicht in der Wärme verdampfen. An der Luft nimmt die Lösung, nach Heeren

langsam Sauerstoff auf, es entsteht Schwefelsäure. Salpetersäure, Chlor, Salzsäure und chlorsaures Kali, auch Mangansuperoxyd oxydiren die Unterschwefelsäure in höherer Temperatur ebenfalls zu Schwefelsäure.

Die Salze der Unterschwefelsäure werden sehr leicht durch Wechselsetzung aus unterschwefelsaurem Baryt und Schwefelsäure-Salzen der Basen erhalten. Heeren hat sie untersucht. Sie sind sehr beständig, sowohl trocken als in Lösung, alle in Wasser löslich, in dieser Beziehung den Salpetersäure-Salzen gleichend. Es giebt daher kein Fällungs-Reagens für die Säure. Beim Erhitzen bis zum Glühen geben die Salze schweflige Säure aus und es bleibt neutrales Schwefelsäure-Salz zurück, z. B.: KaO, S_2O_5 giebt: KaO, SO_3 und SO_2 oder $Ka_2S_2\Theta_6$ giebt: $Ka_2S\Theta_4$ und $S\Theta_2$. An diesem Verhalten sind die Salze der Unterschwefelsäure zu erkennen.

Nach v. Hauer [1]) lässt sich für die Darstellung der Alkalisalze (vielleicht auch anderer Salze) die Bereitung des Manganoxydulsalzes und Barytsalzes umgehen. Kocht man nämlich neutrale Lösungen von schwefligsauren Alkalien mit fein gepulvertem Braunstein, so werden sie zu Lösungen von unterschwefelsauren Alkalien. Entsteht auch bei zu anhaltendem Kochen und überschüssigem Braunstein etwas Schwefelsäure-Salz, so lässt sich doch leicht durch Krystallisation eine Trennung beider Salze erreichen.

Interessant ist eine von Gélis [2]) beobachtete Bildungsweise des unterschwefelsauren Eisenoxyduls. Leitet man in Wasser, worin feuchtes Eisenoxydhydrat suspendirt ist, Schwefligsäuregas, so resultirt eine tief rothe Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd. Beim Stehen wird diese gefärbte Lösung zu einer farblosen Lösung von schwefligsaurem und unterschwefelsaurem Eisenoxydul: $Fe_2O_3, 3\,SO_2 = FeO, SO_2$ und FeO, S_2O_5. Aetzbaryt fällt aus der farblosen Lösung Eisenoxydulhydrat und schwefligsauren Baryt, es bleibt unterschwefelsaurer Baryt gelöst; Gélis empfiehlt diesen Weg zur Darstellung des Barytsalzes; nach Erfahrungen in meinem Laboratorium ist er nicht empfehlenswerth.

Weder die wässrige Unterschwefelsäure, noch ein Salz der Säure erleiden bis jetzt irgend eine Verwendung.

Die Darstellung einer Lösung von Unterschwefelsäurehydrat oder, wie man zu sagen pflegt, von Unterschwefelsäure, aus dem Barytsalze, durch Zersetzung desselben in seiner Lösung mittelst Schwefelsäure, ist bemerkenswerth als Beispiel der Darstellung eines nicht flüchtigen Säurehydrats. Flüchtige Säurehydrate (Säuren) werden durch Destillation von Salzen der Säuren mit weniger flüchtigen oder nicht flüchtigen Säurehydraten (Säuren) gewonnen (s. Salpetersäure, Seite 378); für die Darstellung der nicht flüchtigen, also nicht destillirbaren, aber in Wasser löslichen Säurehydrate (Säuren) muss man zunächst ein Salz der Säure darstellen, dessen Base leicht in eine unlösliche Verbindung übergeführt, also auf diese Weise entfernt werden kann. Die Basen: Baryt, Kalk, Bleioxyd geben mit Schwefelsäure unlösliche oder doch schwerlösliche Salze (S. 570);

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 229.
[2]) Chem. Centralbl. 1862. S. 896.

hat man daher ein Baryt-, Kalk- oder Bleioxyd-Salz einer Säure und giebt man zu einer Lösung desselben Schwefelsäurehydrat (verdünnt), so entstehen schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Kalk oder schwefelsaures Bleioxyd und fallen nieder, weil sie unlöslich oder schwerlöslich sind, während das gleichzeitig entstehende Hydrat der Säure der Salze gelöst bleibt. Die Base Kali giebt mit Ueberchlorsäure und Kieselflusssäure schwerlösliche Salze; auch aus Kalisalzen können daher, mit Hülfe dieser Säuren, andere Säuren abgeschieden werden, und wie später deutlich werden wird, lässt sich das Bleioxyd aus einem Salze auch durch Schwefelwasserstoff entfernen. Welches Salz zur Darstellung einer Säure (Säurehydrats) auf diesem Wege gewählt wird, hängt davon ab, welches am leichtesten rein zu erhalten ist. Sehr lösliche, nicht, oder doch nicht leicht krystallisirende Salze, lassen sich von anderen Salzen, die gleichzeitig mit ihnen in Lösungen vorkommen, fast nie völlig trennen, lassen sich also nicht, oder doch nur sehr schwierig rein erhalten; leicht und gut krystallisirende Salze, im Gegentheil, können durch Krystallisiren und Umkrystallisiren in der Regel völlig rein erhalten werden. Man wählt deshalb für die Darstellung der Säuren Salze letzterer Art. In unserem Falle, bei der Unterschwefelsäure, ist der unterschwefelsaure Baryt das Salz, welches sich am besten zur Darstellung der Säure eignet, weil es eben sehr gut und sehr leicht in reinen Krystallen zu erhalten steht.

Das Aequivalent der Unterschwefelsäure und ihre Zusammensetzung lassen sich leicht durch eine Analyse des Barytsalzes ermitteln. 5 Grm. des getrockneten, entwässerten Salzes hinterlassen, durch Glühen zersetzt, 3,9225 Grm. schwefelsauren Baryt; in diesem sind 2,5757 Grm. Baryt enthalten, und es bleiben also für Unterschwefelsäure in 5 Grm. des Salzes 2,4243 Grm., was die procentische Zusammensetzung 51,51 Baryt, 48,49 Unterschwefelsäure ergiebt.

Berechnet man hieraus, wie viel Unterschwefelsäure auf 1 Aeq. Baryt, das ist auf 76,5 Baryt kommt, so erhält man die Zahl 72, welche das Aequivalent der Unterschwefelsäure darstellt, da man mit vollem Rechte in dem unterschwefelsauren Baryt auf 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. der Säure annehmen kann.

Das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in der Säure ist auf folgende Weise zu finden. Erhitzt man 5 Grm. des unterschwefelsauren Baryts mit mässig verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder leitet man durch eine heisse Lösung des Salzes Chlorgas, so wird die Unterschwefelsäure vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und es entsteht eine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt. Sammelt man diesen auf einem Filter und wägt man ihn, so zeigt sich, dass das Gewicht desselben 3,9225 Grm. beträgt, also genau gleich ist dem Gewichte des beim Glühen des Salzes zurückbleibenden schwefelsauren Baryts.

In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ist aber ebenfalls noch Schwefelsäure enthalten, ein Beweis, dass der, in dem unterschwefelsauren Baryt enthaltene Baryt nicht ausreicht, alle entstandene Schwefelsäure zu binden. Fällt man aus dieser Flüssigkeit die Schwefelsäure durch ein Barytsalz und wägt man den so erhaltenen schwefelsauren Baryt, so findet sich dessen Menge genau der vorigen gleich, nämlich gleich 3,9225 Grm.

5 Grm. unterschwefelsaurer Baryt liefern also, auf diese Weise behandelt, im Ganzen 7,845 Grm. schwefelsauren Baryt. In diesen sind 1,0774 Grm. Schwefel enthalten (116,5 : 16 = 7,845 : x) und es bestehen daher die 2,4243 Grm. Unterschwefelsäure, in den 5 Grm. unterschwefelsaurem Baryt (siehe oben), aus 1,0774 Grm. Schwefel und 1,3469 Grm. Sauerstoff. Das Aequivalent der Unterschwefelsäure ist zu 72 gefunden worden; darin sind hiernach 32 Schwefel und 40 Sauerstoff enthalten, was, wie man sieht, 2 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff beträgt $\left(\frac{32}{16} = 2 \text{ und } \frac{40}{8} = 5\right)$. Die Formel für die Unterschwefelsäure ist: S_2O_5.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich auch der Weg zur directen quantitativen Bestimmung der Unterschwefelsäure. Man oxydirt die Säure auf angegebene Weise zu Schwefelsäure und berechnet aus der Menge dieser die Menge der Säure. Liegt ein reines Unterschwefelsäure-Salz vor, so ergiebt sich die Zusammensetzung desselben auch aus der, zu bestimmenden, Menge der Base, oder der Menge des Schwefelsäure-Salzes, welche es beim Erhitzen hinterlässt. Der Wassergehalt wird aus dem Verluste gefunden. Die Mittel zur Erkennung der Unterschwefelsäure sind ebenfalls schon oben angedeutet worden. Jedes Salz ist ein Unterschwefelsäure-Salz, das beim Glühen schweflige Säure ausgiebt, mit Zurücklassung von Schwefelsäure-Salz, und dessen Lösung, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden, beim Erhitzen schweflige Säure entwickelt, während in der Flüssigkeit Schwefelsäure entsteht.

Unterschweflige Säure, Dithionige Säure. — Wasserfrei, Formel: S_2O_2; Aequivalent: 48 oder 600; Formel: auch: $S_2\Theta_2$; Aeq. 96; in 100: Schwefel 66,67, Sauerstoff 33,33. Hydrat: HO, S_2O_2 oder $H_2S_2\Theta_3$ (unterschweflige Säure).

Die Säure ist weder wasserfrei (als Anhydrid) noch in Verbindung mit Wasser (als Hydrat), sondern nur in Salzen gekannt. Sie zerfällt nämlich bei dem Versuche, sie aus einem Salze durch eine stärkere Säure abzuscheiden, in schweflige Säure und Schwefel:

$$S_2O_2 \text{ giebt: } SO_2 \text{ und } S.$$

Wegen dieses Verhaltens hielt man früher die Unterschwefligsäure-Salze für Verbindungen von Schwefligsäure-Salzen mit Schwefel, für geschwefelte Schwefligsäure-Salze. Thomson und Gay-Lussac muthmaassten zuerst, dass in ihnen eine eigenthümliche Säure enthalten sei, was später durch Herschel bestätigt wurde. Koene betrachtet die Säure als Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Schwefel vertreten ist, also als $S^{O_2}_{S}$ oder $S(O_2S)$, und dieser Ansicht stimmen andere Chemiker bei; sie nennen die Säure Thioschwefelsäure.

Unterschwefligsäure-Salze entstehen auf sehr manchfache Weise. Neutrales schwefligsaures Kali oder Natron werden in unterschwefligsaures Kali oder Natron verwandelt, wenn man ihre concentrirten Lösungen — durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron mit Schwefligsäuregas erhalten (Seite 518) — mit Schwefelblumen kocht, indem 1 Aequivalent Schwefel an die schweflige Säure tritt:

$$NaO, SO_2 \text{ und } S \text{ geben: } NaO, S_2O_2.$$

Zink und Eisen lösen sich in wässriger schwefliger Säure unter gleichzeitiger Bildung von Schwefligsäure-, Unterschwefligsäure- und Schwefelsäure-Salz (Seite 515).

Beim Kochen von Alkalilauge oder Kalkmilch, mit Schwefel, beim Schmelzen von Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien mit Schwefel in nur mässig hoher Temperatur, entstehen neben Supersulfureten (Polysulfureten) der Metalle, Unterschwefligsäure-Salze (Seite 502). Trägt man z. B. in siedende Natronlauge Schwefel ein, so lange sich derselbe löst, so entsteht eine Lösung von 2 Aequivalenten Natriumquinquiessulfuret (Fünffach-Schwefelnatrium) und 1 Aequiv. unterschwefligsaurem Natron:

$$3\,NaO \text{ und } 12\,S \text{ geben: } 2\,NaS_5 \text{ und } NaO,\,S_2O_2.$$

In der auf diese Weise entstandenen Lösung (Schwefelleberlösung, a. a. O.) kann das Sulfuret (das Schwefelnatrium) auf verschiedene Weise ebenfalls in Unterschwefligsäure-Salz umgewandelt werden. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so erfolgt die Umwandlung allmälig durch den Sauerstoff der Luft, und der überschüssig vorhandene Schwefel scheidet sich ab:

$$NaS_5 \text{ und } 3\,O \text{ geben: } NaO,\,S_2O_2 \text{ und } 3\,S.$$

Die Umwandlung ist vollständig erfolgt, wenn die gelbe Farbe der Lösung, die von dem Supersulfurete herrührt, verschwunden ist.

Auf gleiche Weise ändern sich auch die übrigen Sulfurete des Natriums (auch Kaliums, Ammoniums, Calciums) in Unterschwefligsäure-Salz um, wenn man ihre Lösungen der Einwirkung der Luft aussetzt. Das Natriumbissulfuret (Zweifach-Schwefelnatrium) enthält gerade so viel Schwefel, als zur Bildung von Unterschwefligsäure-Salz erforderlich ist, die Umwandlung erfolgt deshalb bei ihm ohne Ausscheidung von Schwefel:

$$NaS_2 \text{ und } 3\,O \text{ geben: } NaO,S_2O_2.$$

In dem Natriumsulfurete (Einfach-Schwefelnatrium) ist nicht hinreichend Schwefel enthalten; es liefert zugleich Kohlensäure-Salz, indem die Hälfte des Natrons sich mit der Kohlensäure der Luft vereinigt:

$$2\,NaS \text{ und } 4\,O \text{ geben: } NaO,S_2O_2 \text{ und } NaO,\,CO_2.$$

Die Umwandlung der verschiedenen Sulfurete in Unterschwefligsäure-Salz kann in den fraglichen Lösungen ferner mittelst schwefliger Säure oder deren Salze bewerkstelligt werden. Dies ist im Allgemeinen der bequemste Weg der Umwandlung. Leitet man z. B. in die Lösungen Schwefligsäuregas oder setzt man nach und nach eine Lösung des betreffenden Schwefligsäure-Salzes zu derselben, bis zur vollständigen Entfärbung, so scheidet sich eine beträchtliche Menge Schwefel aus und die Lösungen enthalten dann nur Unterschwefligsäure-Salz:

$$2\,NaS_5 \text{ und } 3\,SO_2 \text{ können geben: } 2\,(NaO,S_2O_2) \text{ und } 9\,S.$$

Ist nicht Quinquiessulfuret in der Lösung, sondern ein an Schwefel ärmeres Sulfuret, so erfolgt begreiflich die Umwandlung in Unterschwefligsäure-Salze unter Ausscheidung einer entsprechend geringeren Menge von Schwefel: z. B.

$$2\,NaS \text{ und } 3\,SO_2 \text{ können geben: } 2\,(NaO,S_2O_2) \text{ und } S$$

$$\text{oder } 2\,CaS \text{ und } 3\,SO_2 \text{ können geben: } 2\,(CaO,S_2O_2) \text{ und } S.$$

Wie die Bildung von Unterschwefligsäure-Salz bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf alkalische Sulfurete erfolgt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Der Process ist jedenfalls sehr complicirt. In einer früheren Ausgabe des Werks sagte ich, dass die schweflige Säure auf die

Sulfurete wie jede andere Säure wirke, nämlich Schwefligsäure-Salze bilde unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und dass der durch Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure abgeschiedene Schwefel an das Schwefligsäure-Salz trete (siehe oben). Langlois [1]) bestätigte, dass die Reaction so erfolge. Man wusste damals noch nicht, dass aus der Wechselwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure entsteht, welche gleiche procentische Zusammensetzung mit der unterschwefligen Säure hat; jetzt wo dies bekannt ist, wird man annehmen müssen, dass anfangs auch diese Säure gebildet werde, dass dieselbe aber in der alkalischen Flüssigkeit zu unterschwefliger Säure sich umsetzt. Es mag noch bemerkt werden, dass man bei dem Processe einen Ueberschuss an schwefliger Säure zu vermeiden hat, weil er die Entstehung von Trithionsäure-Salz veranlasst (siehe Trithionsäure und Pentathionsäure).

Die Umwandlung der fraglichen Sulfurete in Unterschwefligsäure-Salz kann auch schliesslich noch durch chromsaures Kali herbeigefürt werden. Tröpfelt man z. B. in die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel entstandene Lösung von unterschwefligsaurem Kali u. Kaliumquinquiessulfuret (Fünffach-Schwefelkalium), eine ebenfalls heisse Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, so entsteht, unter Ausscheidung von Chromoxydhydrat, aus dem Schwefelkalium unterschwefligsaures Kali und es wird Kali in der Flüssigkeit frei:

$2(KaS_5)$ und $4(KaO, 2\,CrO_3)$ geben: $5\,KaO, S_2O_2$ und $4\,Cr_2O_3$ und KaO.

Die Lösung des Chromsäuresalzes muss nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt werden und man muss mit dem Zusetzen einer neuen Portion derselben jedesmal so lange warten, bis das ausgeschiedene Chromoxydhydrat eine reine grüne Farbe angenommen hat (Döpping und Kessler [2]).

Das Specielle der Bereitung der Unterschwefligsäure-Salze wird bei den betreffenden Basen mitgetheilt werden, da es hier nur Zweck ist, die Art und Weise der Entstehung der Säure zu erklären (siehe namentlich: unterschwefligsaures Natron).

Die Unterschwefligsäure-Salze sind leicht von den Salzen der anderen Säuren des Schwefels zu unterscheiden. Giebt man nämlich zu der Lösung eines Unterschwefligsäure-Salzes eine der stärkeren Säuren, z. B. verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so bleibt die Lösung im ersten Augenblicke klar und geruchlos, aber sehr bald trübt sie sich, Schwefel fällt nieder, und der Geruch lässt erkennen, dass schweflige Säure entstanden ist. Die, durch die stärkere Säure freigemachte unterschweflige Säure kann nämlich, wie schon oben gesagt, im freien Zustande (als Hydrat) nicht bestehen, sondern zerfällt in Schwefel und schweflige Säure (S_2O_2 giebt SO_2 und S_3). Es versteht sich von selbst, dass in Wasser unlösliche Salze, beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, auf gleiche Weise zersetzt werden. Dies ist das besonders charakteristische und das unterscheidende Verhalten der Salze.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich in Wasser; auch das Kalksalz und Strontiansalz sind leicht löslich, aber das Barytsalz ist un-

[1]) Pharm. Centralbl. 1845. S. 801. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 275. — [3]) Nach neueren Versuchen verläuft die Zersetzung nicht so glatt auf diese Weise; es soll zugleich Pentathionsäure entstehen.

löslich oder doch sehr schwerlöslich, desgleichen das Bleioxydsalz [1]). Die unlöslichen oder schwerlöslichen Salze werden meistens von Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien gelöst, indem lösliche Doppelsalze entstehen. Dies ist bei der Bereitung derselben, durch Wechselzersetzung, zu berücksichtigen.

In allen Unterschwefligsäure-Salzen wird die Säure bei Glühhitze zerstört; in einer geglühten Masse kann sich daher nie Unterschwefligsäure-Salz finden. Die Zersetzungsproducte, welche die Salze beim Erhitzen geben, sind nach der Base des Salzes verschieden. Aus den Alkalisalzen entsteht ein Gemenge von Schwefelsäure-Salz und Schwefelmetall: $4(NaO, S_2O_2)$ geben: $3 NaO, SO_3$ und NaS_5; andere Salze geben Schwefel und Schwefelwasserstoff aus, mit Zurücklassung von Schwefelsäure-Salzen und Schwefelmetallen. Selbst die siedenden Lösungen der Salze entwickeln Schwefelwasserstoff, indem zugleich Schwefelsäure-Salz entsteht (Pelouze). Ist das Metall des Salzes durch Schwefelwasserstoff fällbar, so scheidet sich Schwefelmetall aus. Die Lösung des Kalksalzes lässt Schwefel fallen, indem schwefligsaurer Kalk entsteht.

Eine Lösung von Zinnchlorür bringt in den Lösungen der Unterschwefligsäure-Salze allmälig einen braunen Niederschlag hervor. — Eine Lösung von Kupferoxydsalz verursacht anfangs keine Reaction, beim Kochen aber entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer und die Lösung enthält dann Schwefelsäure-Salz. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag; eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen reichlichen, citrongelben Niederschlag (Wackenroder); eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der schnell gelb, dann braun, dann schwarz wird (Schwefelsilber). Eine Lösung von Quecksilbercyanid giebt, wenn nicht freie Säure vorhanden ist, nur bei anhaltendem Kochen einen geringen schwarzen Niederschlag (siehe unten). Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Chlorbarium fällen weiss (Unterschwefligsäure-Salze).

Die Lösungen der Alkalisalze der unterschwefligen Säure lösen frisch gefälltes Chlorsilber und Jodsilber zu einer süss schmeckenden Flüssigkeit auf; es entstehen Unterschwefligsäure-Doppelsalze.

Wenn man ein neutrales Unterschwefligsäure-Salz mit Oxydationsmitteln behandelt, z. B. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder mit Salpetersäure, so entsteht aus der unterschwefligen Säure doppelt so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, um die Base des Salzes in neutrales Schwefelsäure-Salz zu verwandeln. Dies beweist, dass in 1 Aeq. der Säure 2 Aequivalente Schwefel enthalten sind.

Das Aequivalent der Säure und das Verhältniss des Schwefels zum

[1]) Im Traité de chimie von Pelouze und Fremy ist zu lesen, dass aus dem durch Wechselzersetzung der Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und unterschwefligsaurem Natron zu erhaltenden Bleisalze, nachdem dasselbe sorgfältig ausgewaschen und in Wasser gerührt sei, mittelst Schwefelwasserstoffgas eine haltbare Lösung von unterschwefliger Säure (Hydrat) dargestellt werden könne (PbO, S_2O_2 und HS geben PbS und HO, S_2O_2). Allerdings glaubte Persoz früher, auf diese Weise eine Lösung der Säure erhalten zu haben, aber Pelouze selbst sagt an einem andern Orte (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 470), dass es ihm nicht gelungen. Die Säure, welche so erhalten wird, ist Pentathionsäure (siehe diese).

Sauerstoff in derselben lassen sich durch Verwandlung des Barytsalzes in schwefelsauren Baryt und Schwefelsäure und Bestimmung der Menge des Baryts und des Schwefels eben so ermitteln, wie bei der Unterschwefelsäure besprochen (Seite 585).

Wollte man der unterschwefligen Säure die Formel: SO geben, so würde z. B. das Barytsalz: $BaO, S_2O_2 + HO$, welches völlig den Charakter eines neutralen Salzes besitzt, zu einem sauren Salze, zu: $BaO, 2\,SO + HO$.

Kocht man eine mit Quecksilbercyanid (Cyan-Quecksilber) vermischte Lösung eines Unterschwefligsäure-Salzes — indem man tropfenweise, während des Kochens, Salpetersäure zusetzt, so lange noch dadurch ein gelber Niederschlag entsteht —, bis der Niederschlag schwarz geworden ist, so sind, unter Entweichen von Cyanwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Schwefelquecksilber (HgS) entstanden:

S_2O_2 und HO und HgCy geben: SO_3 und HgS und HCy.

Aus der Menge des Schwefels in der Schwefelsäure und in dem Schwefelquecksilber erfährt man die Menge des Schwefels in der unterschwefligen Säure (Kessler [1]) (siehe Trithionsäure).

Giebt man zur Lösung eines Unterschwefligsäure-Salzes Jod, so entstehen Jodid und Tetrathionsäure-Salz; z. B. $2\,(NaO, S_2O_2)$ und J geben: NaJ und NaO, S_4O_5.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die Mittel zur quantitativen Bestimmung der unterschwefligen Säure. Man oxydirt z. B. die Säure zu Schwefelsäure und berechnet aus der Menge dieser Säure die Menge der unterschwefligen Säure. Oder man findet die Menge der Säure aus der Menge titrirter Jodlösung, welche zur Umwandlung in Tetrathionsäure erfordert wird (siehe bei Jod).

Von den Unterschwefligsäure-Salzen ist das Natronsalz, welches in grossen der Formel: $NaO, S_2O_2 + 5$ aq. entsprechenden Krystallen anschiesst, das bemerkenswertheste, weil es manchfache und sehr wichtige Verwendungen erleidet (siehe das Salz).

Trithionsäure. — Wasserfrei. Formel: S_3O_5; Aequivalent: 88 oder 1100; Formel auch $S_3\Theta_5$. Aeq. 176. — Hydrat: Formel: HO, S_3O_5 oder $H_2S_3\Theta_6$ (Trithionsäure).

Die Säure ist wasserfrei (als Anhydrid) nicht gekannt, nur als Hydrat in wässriger Lösung und in Salzen. Sie wurde im Jahre 1842 von Langlois [2]) entdeckt. Langlois erhielt das Kalisalz der Säure, indem er eine concentrirte Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali — wie sie resultirt, wenn man Schwefligsäuregas in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali leitet, bis die Flüssigkeit nach schwefliger Säure riecht — mit Schwefelblumen digerirte, bei einer, den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur, am besten bei 50 bis 60° C., und so lange, bis die gelbe Färbung, welche die Lösung anfangs bald annahm, vollständig wieder verschwunden war. Beim Erkalten der warm filtrirten Lösung schieden sich, unter Ablagerung von Schwefel, Krystalle des Salzes, gemengt mit etwas schwefelsaurem Kali, aus, welche durch Umkrystallisiren aus der möglichst kleinen Menge erwärmten Wassers rein erhalten wurden. Langlois verfuhr also im Allgemeinen wie zur Darstellung von un-

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 269. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 461.

terschwefligsaurem Kali (Seite 586), nur mit dem Unterschiede, dass er die Temperatur niedriger hielt. Er war auch anfangs der Meinung, das Salz sei unterschwefligsaures Kali und da er aus dem Salze eine, bei niederer Temperatur unzersetzt sich haltende Lösung der Säure des Salzes erhielt, indem er aus der Lösung des Salzes das Kali durch Ueberchlorsäure fällte, so glaubte er, es sei ihm gelungen, eine haltbare Lösung von unterschwefliger Säure darzustellen. Später erkannte er aber, dass das Salz das Kalisalz einer neuen Säure des Schwefels ist.

Die Art und Weise der Entstehung des trithionsauren Kalis auf diesem Wege ist noch nicht genau erkannt. Giebt man zu, dass zugleich unterschwefligsaures Kali gebildet werde, so lässt sich der Process wie folgt ausdrücken:

$$3\,(KaO, 2\,SO_2) \text{ und } 2\,S \text{ geben: } 2\,(KaO, S_3O_5) \text{ und } KaO, S_2O_2.$$

Das Unterschwefligsäure-Salz kann dann durch die, aus dem sauren Schwefligsäure-Salze sich entwickelnde schweflige Säure auch noch in Trithionsäure-Salz verwandelt werden (siehe unten, Plessy).

Das gleichzeitige Auftreten des schwefelsauren Kalis ist die Folge secundärer Zersetzung. Bemerkt zu werden verdient, dass 2 Aeq. zweifach schwefligsaures Kali die Elemente von 1 Aeq. trithionsaurem und 1 Aeq. schwefelsaurem Kali enthalten: $2\,(KaO, 2\,SO_2) = KaO, S_3O_5$ und KaO, SO_3 (Pelouze).

Plessy fand, dass trithionsaures Kali gebildet wird, wenn schweflige Säure auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali einwirkt:

$$2\,(KaO, S_2O_2) \text{ und } 3\,SO_2 \text{ geben: } 2\,(KaO, S_3O_5) \text{ und } S.$$

Um das Salz auf diesem Wege zu erhalten, operirt man, nach ihm, wie folgt. Man bereitet eine höchst concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kali, indem man in Wasser, welches mit $^1/_8$ Alkohol gemengt ist, so lange von dem Salze einträgt, bis sich der Alkohol ausscheidet. Durch diese Lösung leitet man nun, bei 25 bis 30° C., einen Strom Schwefligsäuregas und setzt von Zeit zu Zeit wieder etwas Unterschwefligsäure-Salz hinzu, die Temperatur immer auf der angegebenen Höhe haltend. Wenn die Flüssigkeit gelb wird und nach schwefliger Säure riecht, hört man mit dem Einleiten des Gases auf und stellt sie hin bis sie entfärbt wird, nicht mehr nach schwefliger Säure riecht und reichlich Krystalle abgesetzt hat. Lässt sich die Flüssigkeit nun mit dem Alkohol mischen, so muss man aufs Neue unterschwefligsaures Kali darin lösen und schweflige Säure hindurchleiten, um noch mehr Krystalle zu erhalten. Sämmtliche Krystalle löst man schliesslich in Wasser von 60 bis 70° C. auf, filtrirt die Lösung von dem Schwefel ab, versetzt dieselbe mit $^1/_8$ ihres Volumens Weingeist von 84 Proc., erwärmt etwas und überlässt sie dann sich selbst, wo reine Krystalle anschiessen.

Der von Plessy beobachteten Entstehungsweise des Salzes entspricht im Wesentlichen, dass es aus concentrirten gemischten Lösungen von unterschwefligsaurem Kali und saurem schwefligsauren Kali krystallisirt (Rathke).

Anstatt der Lösung von unterschwefligsaurem Kali kann bei Plessy's Verfahren eine Lösung von Schwefelkalium genommen werden, wobei zuerst unterschwefligsaures Kali entsteht (Seite 587). Darauf gründet sich das von Chancel und von Diacon [1]) empfohlene Verfahren zur Dar-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XC, S. 35.

stellung des Salzes. Man bereitet aus 2 Thln. Kali (der entsprechenden Menge kohlensaurem Kali) durch Einleiten von Schwefligsäuregas, zweifach schwefligsaures Kali und aus 1 Thl. Kali (der entsprechenden Menge Kalilauge) Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium), giesst die Lösung der ersteren rasch in die Lösung der letztern und schüttelt anhaltend. Die Flüssigkeit erwärmt sich, es scheidet sich aber kein Schwefel aus. Nunmehr leitet man Schwefligsäuregas in die Flüssigkeit, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wird; man enthält dann aus ihr trithionsaures Kali. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$2(KaO, 2\,SO_2)$ und KaS und $4\,SO_2$ geben: $3(KaO, S_3O_5)$.

Um das Trithionsäure-Salz krystallisirt zu erhalten, muss man, nach Chancel und Diacon, die Lösung auf flachen Gefässen, ausgebreitet zu einer dünnen Schicht, rasch verdampfen, den Rückstand in Wasser von 60^0 C. lösen, der Lösung etwas Weingeist zusetzen, sie filtriren und erkalten lassen.

Bemerkenswerth ist, dass nicht trithionsaures Natron entsteht, wenn man mit den entsprechenden Natriumverbindungen so operirt, wie es eben für die Kaliumverbindungen zur Bereitung des trithionsauren Kalis angegeben ist. Der Grund davon ist offenbar die grössere Löslichkeit des Natronsalzes, denn, nach Rathke[1]) ist in den Flüssigkeiten, aus welchen trithionsaures Kali krystallisirt, das Salz noch nicht enthalten, sondern bildet es sich erst durch den Krystallisationsact. Schon Langlois hatte bemerkt, dass diese Flüssigkeiten sich anders verhalten, als die Lösung des krystallisirten Salzes; er glaubte, dass das Salz durch Krystallisation eine grössere Beständigkeit erhalte. Ausser dem Kalisalze ist nur noch das Barytsalz bekannt.

Das trithionsaure Kali krystallisirt in kleinen vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen. Es ist wasserfrei: KaO, S_3O_5, schmeckt salzig-bitter, ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Weingeist. Die wässrige Lösung, welche neutral reagirt, wird in höherer Temperatur zersetzt; schweflige Säure entweicht, Schwefel fällt nieder und die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures Kali ($KaO, S_3O_5 = KaO, SO_3$ und SO_2 und S). Dieselbe Zersetzung erleidet das trockne Salz beim Erhitzen über 125^0 C.; es giebt schweflige Säure und Schwefel aus, und schwefelsaures Kali bleibt zurück, wodurch es sich von dem unterschwefligsauren Kali unterscheidet (Seite 589).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf das Salz, Schwefel und schweflige Säure treten auf. Beim Kochen des trocknen Salzes mit Salzsäure bemerkte Kessler[2]) auch das Entweichen von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure wirkt ebenfalls sehr heftig ein. Chlorgas verwandelt die Säure, in verdünnter Lösung des Salzes, vollständig in Schwefelsäure (S_3O_5 und 4 Cl und 4 HO geben: $3\,SO_3$ und 4 HCl).

Aus der Lösung des trithionsauren Kalis kann durch Ueberchlorsäure (Langlois) oder Kieselflusssäure (Kessler) das Kali als schwerlösliches überchlorsaures Kali oder unlösliches Kieselfluorkalium gefällt und auf diese Weise eine Lösung der Säure (des Säurehydrats) erhalten werden. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt sauer, zugleich etwas herbe und bitter. Versucht man sie im Vacuo über Schwefelsäure zu concentri-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 11. — [2]) Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 250.

ren, so findet, selbst bei Eiskälte, eine wenigstens theilweise Zersetzung statt; es entweicht schweflige Säure und Schwefel scheidet sich aus. In der Wärme zerfällt die Säure in der Lösung rasch in schweflige Säure, Schwefel und Schwefelsäure. Chlorsäure und Jodsäure, welche ohne Wirkung auf das Kalisalz sind, reagiren stark auf die freie Säure (Langlois, Kessler). Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt und Vermischen der Lösung mit Weingeist erhält man das Barytsalz in Blättchen.

Wird zu der Lösung der Säure oder der Salze, eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschusse gegeben und erhitzt, so zersetzt sich die Säure augenblicklich vollständig, es entstehen Schwefelkupfer und schweflige Säure. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in der Lösung der Säure und deren Salze sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber (sehr charakteristisch). — Eine Lösung von Quecksilberchlorid fällt die Lösung der Säure und deren Salze weiss. — Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt in der Lösung der Säure und deren Salze einen weissen Niederschlag, der sehr schnell schwarz wird. — Eine Lösung von Quecksilbercyanid bringt in der Lösung der Säure und deren Salze allmälig einen gelben Niederschlag hervor, der in der Kälte in wenigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird:

S_3O_5 und HO und HgCy geben: 2 SO_2 und HgS und HCy.

Kocht man die Säure oder ihre Salze mit Aetzkali, so entstehen schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali: 2 (KaO, S_3O_5) und 3 KaO geben: 4 (KaO, SO_2) und KaO, S_2O_2 (Fordos und Gélis [1]). Nach Kessler werden schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet (a. a. O.).

Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium) verwandelt die Salze in Unterschwefligsäure-Salze, ohne Abscheidung von Schwefel [KaO, S_3O_5 und KaS geben: 2 (KaO, S_2O_2)].

Das Aequivalent der Trithionsäure, so wie ihre Zusammensetzung lassen sich auf verschiedene Weise ermitteln. Das Kalisalz zerfällt, wie oben gesagt, beim Erhitzen in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Schwefel. Langlois erhielt aus 100 des Salzes 64,36 schwefelsaures Kali, 23,76 schweflige Säure und 11,88 Schwefel. Diese Zahlen entsprechen gleichen Aequivalenten, woraus sich die Zusammensetzung S_3O_5 ergiebt; KaO, S_3O_5 = KaO, SO_3 und SO_2 und S. In der verdünnten Lösung des Kalisalzes wird die Säure, wie ebenfalls schon oben angegeben, durch Chlorgas vollständig in Schwefelsäure umgewandelt; die Menge der Schwefelsäure, welche dabei gebildet wird und welche durch Baryt zu ermitteln steht, ist dreimal so gross als die Menge der Schwefelsäure, welche das schwefelsaure Kali enthält, das beim Erhitzen des Salzes zurückbleibt. Auch hieraus ergiebt sich, dass in der Säure auf 1 Aeq. Kali 3 Aeq. Schwefel enthalten sind. Wird das absorbirte freie Chlor durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, so kann man dann mittelst salpetersaurem Silberoxyd die Menge der Salzsäure bestimmen, welche sich bei der Oxydation gebildet hat und deren Chlorgehalt das Aequivalent ist für den aufgenommenen Sauerstoff. 100 des Salzes geben nach Langlois 410 Chlorsilber, ent-

[1]) Annal. de Chimie Bd. XXVIII, S. 451.

sprechend 22 Sauerstoff. 250 schwefelsaurer Baryt, welche von 100 Salz, nach der Oxydation mittelst Chlor, erhalten wurden, enthalten 86 Schwefelsäure und diese bestehen aus 34,5 Schwefel und 51,5 Sauerstoff. Zieht man von dieser Menge Sauerstoff diejenige ab, welche das Wasser durch Vermittlung des Chlors geliefert hat, nämlich 22, so bleiben 29,5 Sauerstoff als die Menge, welche in der Säure des Salzes mit 34,5 Schwefel verbunden ist, 34,5 Schwefel auf 29,5 Sauerstoff entsprechen aber dem Verhältniss von 48 Schwefel auf 40 Sauerstoff, das ist von 3 Aeq. Schwefel auf 5 Aeq. Sauerstoff.

Der von Kessler [1]) zur Bestimmung der Zusammensetzung der Trithionsäure, so wie der Tetrathionsäure und Pentathionsäure, also der Polythionsäuren überhaupt, eingeschlagene Weg, gründet sich darauf, dass diese Säuren von manchen Metalloxydsalzen beim Kochen so zerlegt werden, dass nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und eventuell auch freier Schwefel auftreten. Ermittelt man nun die in der Lösung entstandene Menge Schwefelsäure und die im Niederschlage enthaltenen Mengen von Schwefel und Metall, so hat man die Daten zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der angewandten Polythionsäure. Indem es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchem Aequivalent-Verhältnisse Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, kann man das Metall, in so fern es aus dem Oxyde, oder einer entsprechenden Verbindung, z. B. Chlorid oder Cyanid, entstanden ist, als reducirt betrachten und annehmen, der Sauerstoff, welcher ursprünglich damit verbunden war, oder welcher durch Wasserzersetzung geliefert wurde (so bei Chlorid und Cyanid), sei dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil derselben sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man hat also nur eine dem gefundenen Metalle entsprechende Menge von Sauerstoff, von dem Sauerstoffe der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff der Polythionsäure zu erfahren. Am besten eignet sich zu dieser Zerlegung Quecksilbercyanid, HgCy, von welchem die Polythionsäuren, resp. deren Salze, schnell und vollständig zerlegt werden, wenn man sie in einem kleinen, langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs erzeugte gelbe Niederschlag schwarz und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist (Seite 590).

1,1472 Grm. trithionsaures Kali hinterliessen beim Glühen 0,7363 Grm. schwefelsaures Kali, was einem Gehalte von 34,71 Proc. Kali in dem Salze entspricht.

0,9295 Grm. des Salzes mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben aus der filtrirten Flüssigkeit 1,6108 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,5524 Grm. Schwefelsäure. Der Niederschlag von Schwefel und Quecksilber wog 0,8018 Grm. Derselbe wurde, sammt dem Filter, in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure übergossen, damit erwärmt, bis das Filter zerstört war. Hierauf wurde Salzsäure zugegeben, um das Schwefelquecksilber zu lösen, endlich chlorsaures Kali zugesetzt und digerirt, um den Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln. Die Schwefelsäure wurde durch ein Barytsalz bestimmt. Es wurden 0,8016 Grm. schwefelsaurer Baryt er-

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 268.

halten, welche 0,110 Grm. Schwefel anzeigen, so dass also für Quecksilber 0,6918 Grm. bleiben (0,8018 — 0,1100 = 0,6918), welche 0,0553 Grm. Sauerstoff entsprechen (1 Aeq. Quecksilber [100] entspricht 1 Aeq. Sauerstoff [8] = 0,6918 : 0,0553).

Als Gesammtmengen des Schwefels und des Sauerstoffs ergaben sich also:

S = 0,2210 Grm. + 0,1100 Grm. = 0,3310 Grm. = 35,6 Proc. des Salzes,
O = 0,3314 Grm. — 0,0553 Grm. = 0,2761 Grm. = 29,7 Proc. des Salzes.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist hiernach:

Kali	34,71	
Schwefel	35,60	65,3 Trithionsäure.
Sauerstoff	29,70	

Berechnet man daraus die Menge des Schwefels und Sauerstoffs, welche auf 1 Aeq. Kali, das ist 47,2 Kali, kommt, so erhält man:

Kali	47,2
Schwefel	48,1
Sauerstoff	40,1

48,1 Schwefel sind aber 3 Aeq. Schwefel und 40,1 Sauerstoff sind 5 Aeq. Sauerstoff, denn $\frac{48,1}{16} = 3$ und $\frac{40,1}{8} = 5$. Die Trithionsäure enthält also auf 3 Aeq. Schwefel 5 Aeq. Sauerstoff und das Kalisalz ist KaO, S_3O_5.

Weder die Trithionsäure noch ein Trithionsäure-Salz erleiden bis jetzt irgend eine Anwendung.

Tetrathionsäure. — Wasserfrei, Formel: S_4O_5. Aequivalent: 104 oder 1300; Formel auch: $S_4\Theta_5$. Aeq.: 208. — In 100: Schwefel 61,54; Sauerstoff 38,46. — Hydrat, Formel: HO, S_4O_5 oder $H_2S_4\Theta_6$ (Tetrathionsäure).

Die Säure ist wasserfrei (als Anhydrid) nicht gekannt, nur in Salzen und als Hydrat in wässriger Lösung. Sie zeigt als Hydrat eine grössere Beständigkeit, als in Salzen, da starke Basen in diesen sehr leicht die Bildung von Trithionsäure-Salz, unter Abscheidung von Schwefel, veranlassen. Sie verhält sich in dieser Beziehung entgegengesetzt der Trithionsäure und unterschwefligen Säure.

Die Tetrathionsäure wurde im Jahre 1843 von Fordos und Gélis [1] entdeckt. Geleitet durch die Thatsache, dass beim Eintragen von Jod in die Lösung eines Schwefligsäure-Salzes Schwefelsäure entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure (NaO, SO_2 und J und HO geben NaO, SO_3 und HJ) versuchten diese Chemiker auch die unterschweflige Säure in ihren Salzen durch Jod in Schwefelsäure umzuwandeln. Als sie unterschwefligsauren Baryt, in Wasser gerührt, mit Jod zusammenbrachten, entstand indess kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und eben so wenig wurde Schwefelsäure gebildet, als sie Jod in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron eintrugen. Das Jod löste sich, die Flüssigkeit blieb farblos, wenn nicht ein Ueberschuss von Jod angewandt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd XXVIII, S. 471.

wurde, sie blieb auch neutral, und enthielt Jodnatrium, wie durch die bekannten Reagentien auf Jodüre leicht nachgewiesen werden konnte. Daraus war zu schliessen, dass der, in Folge der Bildung von Jodnatrium aus dem Natron deplacirte Sauerstoff, an die unterschweflige Säure getreten war und damit zwar eine sauerstoffreichere Säure des Schwefels, aber nicht Schwefelsäure gebildet hatte.

Das krystallisirte unterschwefligsaure Natron: $NaO, S_2O_2 + 5HO$, nahm ein wenig mehr als die Hälfte seines Gewichts Jod auf, ehe freies Jod durch entstehende Färbung angezeigt wurde; dies entspricht 1 Aeq. Jod auf 2 Aeq. des unterschwefligsauren Natrons und hieraus schon ergiebt sich die Zusammensetzung der neu entstandenen Säure zu S_4O_5, denn:

$$2(NaO, S_2O_2) \text{ und } J \text{ geben: } NaJ \text{ und } NaO, S_4O_5.$$

Der Sauerstoff von 1 Aeq. Natron ist also zu 2 Aeq. unterschwefliger Säure getreten und hat damit die Tetrathionsäure gebildet (O und $S_4O_4 = S_4O_5$).

Wird in Wasser vertheiltes unterschwefligsaures Bleioxyd auf gleiche Weise mit Jod behandelt, so entstehen ebenfalls tetrathionsaures Bleioxyd, das löslich ist, und Jodblei, aber wegen der Unlöslichkeit des unterschwefligsauren Bleioxyds und des Jodbleis erfolgt die Zersetzung nur langsam bei mehrtägiger Einwirkung [1]).

Nach Chancel und Diacon [2]) resultiren tetrathionsaures Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd, wenn man unterschwefligsaures Bleioxyd und Bleisuperoxyd in Wasser suspendirt und allmälig Schwefelsäure zugiebt:

$$2(PbO, S_2O_2) \text{ und } PbO_2 \text{ und } 2(HO, SO_3) \text{ geben: } PbO, S_4O_5$$
$$\text{und } 2(PbO, SO_3) \text{ und } 2HO.$$

Das schwefelsaure Bleioxyd ist unlöslich, das Tetrathionsäure-Salz bleibt in Lösung.

Nach denselben Chemikern entsteht das Salz auch, wenn man auf eine Lösung von Pentathionsäure nahe beim Siedepunkte Bleisuperoxyd einwirken lässt.

Das tetrathionsaure Bleioxyd ist das für die Darstellung einer Lösung von Tetrathionsäurehydrat geeignetste Salz. Will man das Salz aus unterschwefligsaurem Bleioxyd, mittelst Jod, bereiten, so muss man das aus 2 Thln. unterschwefligsaurem Natron erhaltene, noch breiartige unterschwefligsaure Bleioxyd, mit 1 Thl. Jod vermischen und das Gemisch, unter häufigem Umrühren, einige Tage lang stehen lassen. Nach dieser Zeit ist die Zersetzung in Jodblei und tetrathionsaures Bleioxyd vollständig erfolgt (siehe oben). Aus der von dem Jodblei abfiltrirten Lösung des tetrathionsauren Bleioxyds fällt man das Bleioxyd vorsichtig durch Schwefelsäure aus (Seite 534). Sollte die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung des Tetrathionsäurehydrats, etwas Schwefelsäure enthalten, weil man bei dem Ausfällen des Bleioxyds nicht vorsichtig genug war, so entfernt man diese durch Zusatz von ein wenig kohlensaurem Baryt, oder durch etwas zurückbehaltene Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd.

[1]) Man bereitet das unterschwefligsaure Bleioxyd, indem man 2 Thle. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron in vielem warmen Wasser löst, die Lösung in eine verdünnte warme Lösung von 3 Thln. essigsaurem Bleioxyd giesst und den entstandenen Niederschlag mit warmem Wasser sorgfältig auswäscht.

[2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XC, S. 55.

Fordos und Gélis haben zur Zersetzung des tetrathionsauren Bleioxyds Schwefelwasserstoff, anstatt der Schwefelsäure, empfohlen; nach Kessler ist dasselbe aber nicht brauchbar, weil das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflige Säure entwickelt, man daher die Tetrathionsäure mit Pentathionsäure gemischt, oder die letztere Säure allein erhält. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff geben nämlich durch Wechselzersetzung Pentathionsäure.

Die Lösung des Tetrathionsäurehydrats lässt sich durch Verdampfen im Wasserbade, dann über Schwefelsäure im Vacuo, bedeutend concentriren. Sie ist ungefärbt, geruchlos, schmeckt stark sauer. Verdünnt kann sie gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, aber concentrirt zersetzt sie sich, wie die Lösung des Trithionsäurehydrats; das Hydrat zerfällt in Schwefelsäurehydrat, schweflige Säure und Schwefel: HO, S_4O_5 giebt HO, SO_3 und SO_2 und 2 S. Salzsäure und Schwefelsäure verändern die Säure in der Kälte nicht, erwärmt man aber eine mässig verdünnte Lösung der Säure (oder eines Salzes derselben) mit Salzsäure, so tritt Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf dieselbe und auch Chlor ändert die Säure, in verdünnter Lösung, in Schwefelsäure um.

Die bis jetzt gekannten Salze der Tetrathionsäure sind alle leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Weingeist, so dass sie sich aus weingeistigen Flüssigkeiten abscheiden. In Lösung können viele durch Sättigen der Säure mit der betreffenden Base, oder durch Wechselzersetzung der Lösung des Bleisalzes mit Lösungen der Schwefelsäure-Salze der betreffenden Basen erhalten werden. Beim Eindampfen der Lösung werden sie aber meist zersetzt. Bei den Salzen der stärkeren Basen veranlasst die Base die Bildung schwefelärmerer, in Salzen beständigerer Säuren des Schwefels. Vielleicht liessen sich diese Lösungen ohne Zersetzung eindampfen, wenn man etwas Säure im Ueberschuss zugäbe. Bei den Salzen derjenigen Basen, welche leicht Sauerstoff abgeben, entsteht Schwefelsäure-Salz und Schwefelmetall. Zur Darstellung der Salze in fester Form müssen deshalb meistens andere Wege eingeschlagen werden. — Das Barytsalz erhält man in grossen tafelförmigen Krystallen, wenn man eine Lösung von Tetrathionsäurehydrat, von bestimmtem Gehalte, mit einer äquivalenten Menge von essigsaurem Baryt, in Wasser gelöst, vermischt und dann absoluten Alkohol zugiebt. Das Salz ist $BaO, S_4O_5 + 2 HO$. — Das Bleisalz wird aus gemischten, concentrirten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Tetrathionsäurehydrat durch Alkohol in glänzenden Blättchen gefällt. Es ist $PbO, S_4O_5 + 2 HO$. — Das Kalisalz scheidet sich als feinkörniger Niederschlag aus, wenn man eine hinreichende Menge von Tetrathionsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali setzt. Löst man es in warmem Wasser und setzt man zu der Lösung so lange Alkohol, bis der jedesmal dadurch entstehende Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst, so schiesst es beim Erkalten in grossen Krystallen an. Es ist KaO, S_4O_5, also wasserfreies Salz.

Wird Tetrathionsäurelösung mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss versetzt und damit erhitzt, so scheidet sich erst nach längerem Kochen Schwefelkupfer aus. Mit Lösungen der Salze der Säure giebt das Kupfersalz beim Kochen kein Schwefelkupfer (Chancel und Diacon). — Eine Lösung von salpetersaurem Queck-

Quecksilberoxydul bewirkt in den Lösungen der Säure und Salze sogleich einen gelben Niederschlag, der beim Kochen langsam schwarz wird; ist Trithionsäure vorhanden, so bewirken die ersten Tropfen des Reagens einen grauen bis schwarzen Niederschlag. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid bringt allmälig einen gelblichen Niederschlag hervor (Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid). — Eine Lösung von Quecksilbercyanid erzeugt in der Säure allmälig einen gelben Niederschlag, der in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird: S_4O_5 und HO und HgCy geben: 2 SO_3 und HgS und S und HCy. In der Lösung der neutral reagirenden Salze entsteht keine Veränderung, erst nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich, bildet sich ein schwarzer Niederschlag. — Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Säurelösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich aber sehr bald schwärzt.

Kocht man die Tetrathionsäure, oder deren Salze, mit Aetzkali, so entsteht, nach Kessler, ausser schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali, auch Schwefelkalium, und essigsaures Bleioxyd erzeugt dann einen schwarzen Niederschlag. Nach Fordos und Gélis [1]) werden nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet: 2 (KaO, S_4O_5) und 3 KaO geben: 2 (KaO, SO_2, und 3 (KaO, S_2O_2), und findet das Auftreten von Schwefelsäure-Salz und Sulfuret nur statt, wenn das Tetrathionsäuresalz vorher schon verändert war.

Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium) giebt mit den Salzen der Säure einen Niederschlag von Schwefel, indem Unterschwefligsäure-Salz entsteht: KaO, S_4O_5 und KaS geben: 2 (KaO, S_2O_2) und S.

Die Zusammensetzung der Tetrathionsäure lässt sich aus der Art und Weise erkennen, wie die Säure entsteht und wie das Kalisalz beim Erhitzen zersetzt wird (siehe oben). Sie ist indess auch direct, und zwar auf verschiedenen Wegen ermittelt worden. — 1 Grm. tetrathionsaurer Baryt, in 100 Grm. Wasser gelöst, lieferte durch Behandeln mit Chlorgas 0,589 Grm. schwefelsauren Baryt; die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Baryt noch 1,76 Grm. schwefelsauren Baryt, also noch dreimal so viel, was beweist, dass das Salz auf 1 Aeq. Base 4 Aeq. Schwefel enthält. Aus der durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlor befreiten Flüssigkeit wurden durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 5,175 Grm. Chlorsilber erhalten, was auf 4 Aeq. Schwefel 7 Aeq. Sauerstoff entspricht. Da zur Umwandlung von 4 Aeq. Schwefel in Schwefelsäure 12 Aeq. Sauerstoff nöthig sind, so ist es gewiss, dass das analysirte Salz 5 Aeq. Sauerstoff enthielt (Langlois).

Kessler ermittelte die Zusammensetzung genau auf dem, oben bei der Trithionsäure besprochenen Wege (Seite 594). Auch Fordos und Gélis haben einen Weg zur Ermittlung vorgeschlagen [2]).

Aus der Menge des schwefelsauren Kalis oder schwefelsauren Baryts, welche gewogene Mengen des Kalisalzes oder Barytsalzes liefern, ist das Aequivalent der Säure zu finden.

Weder die Tetrathionsäure, noch ein Salz der Säure erleiden bis jetzt Anwendung; aber der Process der Entstehung des Natronsalzes, bei der

[1]) Ann. de Chim. Bd. XXVIII, S. 210. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 283.

Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natron, ist für die analytische Chemie von der grössten Wichtigkeit geworden, als Mittel, um Jod und Chlor maassanalytisch mit grosser Genauigkeit leicht zu bestimmen.

Pentathionsäure. — Wasserfrei, Formel: S_5O_5; Aequivalent: 120 oder 1500; Formel auch: $S_5\Theta_5$; Aequivalent: 240. — Hydrat, Formel: HO, S_5O_5 oder $H_2S_5\Theta_6$ (Pentathionsäure).

Wasserfreie Pentathionsäure (Anhydrid) ist nicht gekannt, man kennt nur das Hydrat der Säure in Lösung, und Salze der Säure in Lösung. Die Säure wurde im Jahre 1845 von Wackenroder [1]) entdeckt. Sie reiht sich in ihrem Verhalten an die Tetrathionsäure, ist nämlich als Hydrat, oder, wie man zu sagen pflegt, in freiem Zustande, eine sehr beständige Säure, wird aber beim Zusammentreffen mit Basen, namentlich stärkeren, äusserst leicht unter Abscheidung von Schwefel, in Tetrathionsäure umgewandelt, welche ihrerseits dann weitere Zersetzung erleidet. Diese Zersetzbarkeit der Säure in den Salzen ist so gross, dass ein völlig reines Pentathionsäure-Salz in fester Form noch nicht hat erhalten werden können.

Pentathionsäurehydrat entsteht, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser aufeinander wirken. Es scheidet sich dabei reichlich Schwefel aus, der Process kann daher auf folgende Weise veranschaulicht werden:

$$5\,HS \text{ und } 5\,SO_2 \text{ geben: } HO, S_5O_5 \text{ und } 4\,HO \text{ und } 5\,S.$$

Zur Darstellung einer Lösung der Säure auf diesem Wege leitet man in eine concentrirte wässrige Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoffgas, bis der Geruch einen Ueberschuss des letzteren erkennen lässt. In die so erhaltene verdünnte Lösung der Säure kann man schweflige Säure, dann wiederum Schwefelwasserstoff leiten und dies wiederholen, um eine concentrirtere Lösung zu erhalten. Die Lösung ist von darin schwebendem, höchst fein zertheiltem Schwefel getrübt und wird durch Filtration allein nicht völlig klar. Um sie zu klären, schüttelt man sie, nach Wackenroder, mit Kupferdrehspähnen, welche durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt worden sind, und entfernt dann die aufgenommene Spur Kupfer durch ein wenig Schwefelwasserstoff. Kessler giebt zu derselben frisch gefällten kohlensauren Baryt, bis zur Entfernung der in geringer Menge vorhandenen Schwefelsäure, wobei der entstehende schwefelsaure Baryt den Schwefel mit niederreisst. Die klare Säurelösung kann im Wasserbade bis zum specifischem Gewichte 1,25 bis 1,3 eingedampft werden, ohne Zersetzung zu erleiden, die weitere Concentration muss bei gelinderer Wärme, zuletzt im Vacuo vorgenommen werden, wo man sie bei 22° C. bis auf das specifische Gewicht 1,6 bringen kann (Kessler). Die concentrirte Lösung ist farblos, geruchlos, schmeckt sauer und zugleich schwach bitter.

Kessler giebt die folgende Tabelle über den Gehalt der Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

[1]) Archiv f. Pharm. Bd. XLVII, S. 372. Bd. XLVIII, S. 440. Nach Wackenroder's Tode hat Ludwig bekannt gemacht, dass auch er Theil an der Entdeckung habe; Archiv f. Pharm. Bd. LXXXV, S. 9.

Specif. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Wasser.
1,2334	32,1	67,9
1,3196	41,8	58,2
1,4735	56,0	44,0
1,5062	59,6	40,3

Zersetzt man in Wasser gerührtes unterschwefligsaures Bleioxyd durch einen raschen Strom Schwefelwasserstoffgas und filtrirt man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwarzen Niederschlage (Schwefelblei und Schwefel) ab, so enthält dieselbe Pentathionsäure. Auf diesem Wege wurde die Säure schon vor Wackenroder von Persoz [1]) erhalten, aber nicht erkannt, sondern für unterschweflige Säure genommen (Seite 589). Das Auftreten der Pentathionsäure unter diesen Umständen erklärt sich jetzt leicht. Das Schwefelwasserstoffgas macht unterschweflige Säure frei, diese Säure zerfällt bekanntlich sogleich in schweflige Säure und Schwefel und die schweflige Säure wird durch den Schwefelwasserstoff, auf angegebene Weise, in Pentathionsäure verwandelt.

Nach Chancel und Diacon befindet sich Pentathionsäure auch unter den Zersetzungsproducten von der Einwirkung stärkerer Säuren auf Unterschwefligsäure-Salze (Seite 588 Anmerkung).

Die Lösung der Pentathionsäure (des Hydrats) hält sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. In concentrirtem Zustande in einer Retorte erhitzt, giebt sie Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure und im Rückstande findet sich Schwefelsäurehydrat, auf welchem braungelbe Schwefeltropfen schwimmen (Wackenroder). Eine mässig concentrirte Säure zeigt beim Erhitzen schwachen Geruch nach Schwefel, auf Zusatz von Salzsäure Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure; Schwefelsäurehydrat zersetzt sie unter Ausscheidung von Schwefel. — Concentrirte Salpetersäure veranlasst die Entstehung von Schwefelsäure und scheidet Schwefel aus. — Chlorgas verwandelt die Säure in verdünnter Lösung in Schwefelsäure. — Bleisuperoxyd giebt in der Wärme mit der Säure tetrathionsaures Bleioxyd: $4\ S_5O_5$ und $5\ PbO_2 = 5\,(PbO, S_4O_5)$. — Auf Zusatz von Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium) scheidet sich aus der Säure Schwefel aus und entsteht Unterschwefligsäure-Salz. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure langsam unter Ausscheidung von Schwefel.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, im Ueberschusse mit der Säure gekocht, veranlasst erst nach längerer Zeit die Ausscheidung eines braunen Körpers. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Säure sogleich einen flockigen, eigelben bis citrongelben Niederschlag hervor, der beim Kochen nur langsam schwarz wird; ist der Säure Trithionsäure beigemengt, so entsteht zuerst ein grauer bis schwarzer Niederschlag. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid erzeugt allmälig einen gelblichen Niederschlag; eine Lösung von Quecksilbercyanid ebenfalls einen gelblichen Niederschlag, der in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird. — Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt langsam einen gelben Niederschlag, der sehr bald braun und schwarz, zuletzt metallglänzend wird.

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 257.

Giebt man zu Pentathionsäurelösung frisch gefälltes Schwefelblei, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach schwefliger Säure und die Flüssigkeit trübt sich. Lässt man daher bei der Darstellung der Pentathionsäure nach Persoz (siehe oben) das Schwefelblei längere Zeit in der Flüssigkeit, so erfolgt Zersetzung derselben. Daraus erklärt sich, dass Pelouze auf diesem Wege nicht, wie Persoz, eine beständige Säure erhielt [1]).

Es ist schon oben gesagt worden, dass Salze der Pentathionsäure sich nicht darstellen lassen, weil die Basen die Bildung von, in Salzen beständigeren Säuren des Schwefels veranlassen. Nach Chancel und Diacon [2]) scheidet Kalilauge aus der Säure fast augenblicklich Schwefel aus, was sie von der Tetrathionsäure unterscheidet. Nach Wackenroder entsteht beim Kochen der Säurelösung mit überschüssiger Alkalilauge nur Unterschwefligsäure-Salz, so dass sich hiernach die Elemente der Säure nur anders gruppiren:

$$2\,(KaO,\,S_5O_5)\text{ und }3\,KaO = 5\,(KaO,\,S_2O_2).$$

Neutralisirt man Pentathionsäure in der Kälte mit kohlensaurem Natron, wobei die Säure, wenn sie von Schwefel getrübt ist, sich sogleich klärt, und erhitzt man die klare Lösung zum Sieden, so entwickelt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff und es scheiden sich zähe, grüngelbe Flocken von Schwefel ab. Nach dem Filtriren trübt sich die Lösung abermals ein wenig von Schwefel, bleibt aber neutral und liefert beim Verdampfen Krystalle von unterschwefligsaurem Natron (Wackenroder).

Vermischt man Pentathionsäure mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, so klärt sich die von Schwefel trübe Säure durch Ablagerung des Schwefels ebenfalls und es findet keine Ausscheidung von Schwefel statt. Die ammoniakalische Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schwarzen Niederschlag (Unterschied von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure). Sie reducirt, nach Risler-Bennet [3]), blauen Indigo bei Vorhandensein eines Alkalis (Unterschied von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure).

Neutralisirt man Pentathionsäure nur zur Hälfte mit Kali, Natron oder Baryt und verdampft nun die Lösung, aus welcher sich Schwefel abscheidet, nachdem dieser abfiltrirt worden, so krystallisirt ein Salz, welches auf 9 Atom Schwefel 10 Atom Sauerstoff enthält, welches also wahrscheinlich ein Doppelsalz von Pentathionsäure-Salz und Tetrathionsäure-Salz ist (Tetrapentathionsäure-Salz nach Ludwig [4]). Aehnliche Salze, oder nur Tetrathionsäure-Salze, werden erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der Säure mit essigsaurem Kali oder essigsaurem Baryt vermischt und dann Alkohol hinzusetzt (Kessler a. a. O.).

Die Anzahl der Aequivalente Schwefel in einem Aequivalente der Pentathionsäure wurde von Wackenroder [5]) auf die Weise ermittelt, dass er die wässerige Säure genau mit kohlensaurem Baryt und Aetzbaryt neutralisirte und in der entstandenen neutralen Lösung von pentathionsaurem Baryt die Menge des Baryts und des Schwefels bestimmte, die des letzteren durch Umwandlung in Schwefelsäure, mittelst Chlor, oder nach

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 257. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XC, S. 55. — [3]) Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 476. — [4]) Archiv f. Pharm. Bd. LI, S. 259 u. f. — [5]) Archiv f. Pharm. Bd. XLVII, S. 280.

dem Eindampfen der Lösung, unter Zusatz von Kalihydrat, mittelst rauchender Salpetersäure. Es ergab sich das Verhältniss von 1 Aeq. Baryt auf 5 Aeq. Schwefel. Später ermittelte Wackenroder[1]) auch das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff aus der Menge des Schwefels, welche bei der Bildung der Säure ausgeschieden wird.

Kessler schlug zur Erforschung der Zusammensetzung der Säure denselben Weg ein, welchen er bei der Trithionsäure und Tetrathionsäure für gleichen Zweck betreten hatte (S. 594). Es zeigte sich, dass die Säure bei der Behandlung mit Cyanquecksilber, in angegebener Weise, in 2 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Schwefelquecksilber und 2 Aeq. Schwefel zerfällt, woraus sich die Zusammensetzung ableiten lässt:

S_5O_5 und HO und HgCy geben: 2 SO_3 und HgS und 2 S und HCy.

Derselbe Grund, welcher veranlasst, der unterschwefligen Säure in den Salzen die Formel: S_2O_2 und nicht die Formel: SO zu geben, ist auch Veranlassung, der Pentathionsäure nicht diese Formel, sondern die Formel: S_5O_5 zu geben. In der völlig neutralen Lösung, welche beim Neutralisiren der Säure mit Baryt entsteht, welche also als die Lösung eines neutralen Salzes angesehen werden muss, das auf 1 Aeq. Baryt, 1 Aeq. der Säure enthält, kommen, wie oben gesagt, auf 1 Aeq. Baryt 5 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. der Säure muss daher 5 Aeq. Schwefel enthalten. Wollte man der Säure die Formel: SO geben, so würde die völlig neutrale Lösung des Barytsalzes, zu einer Lösung von fünffach saurem Salze, zu: BaO, 5 SO!

Wasserfreie Pentathionsäure und wasserfreie unterschweflige Säure (dithionige Säure) stellen ein interessantes Beispiel desjenigen Falles von Isomerie dar, welchen man Polymerie nennt. Beide Säuren haben gleiche procentische Zusammensetzung, enthalten nämlich im gleichen Gewichte dieselben Mengen von Schwefel und Sauerstoff, aber die unterschweflige Säure besteht aus einer Gruppe von 2 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff (S_2O_2), während die Pentathionsäure aus einer Gruppe von 5 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff gebildet ist (S_5O_5). Auch die Anordnung der Atome in den Gruppen, muss in beiden Säuren ganz verschieden sein, wie die verschiedene Zersetzung beim Kochen mit Cyanquecksilber beweist; die Säuren sind also nicht allein durch Polymerie, sondern auch durch Metamerie verschieden.

Ich will nicht unterlassen, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass wir weder das Anhydrid der unterschwefligen Säure, noch das der Pentathionsäure kennen, dass von Isomerie der beiden Säuren also nur die Rede sein kann, wenn man die Salze für Verbindungen von Basen mit wasserfreien Säuren (Anhydriden), die Hydrate für Verbindungen von Wasser und wasserfreien Säuren nimmt. Huldigt man der anderen Ansicht von der Constitution der Säuren und Salze (S. 367), giebt man dem unterschwefligsauren Baryt die Formel: BaS_2O_3, oder $Ba_2S_2\Theta_3$ oder $\overset{\prime\prime}{B}aS_2\Theta_3$, dem pentathionsauren Baryt die Formel: BaS_5O_6 oder $Ba_2S_5\Theta_6$ oder $\overset{\prime\prime}{B}aS_5\Theta_6$, so fällt begreiflich die Isomerie weg.

Schliesslich mag noch die Zersetzung, welche die Polythionsäuren

[1]) Ebend. Bd. XLVIII, S. 410.

(die unterschweflige Säure dazu gerechnet) durch Einwirkung von Cyanquecksilber erleiden, vergleichend wiederholt werden:

S_2O_2	und	HO	und	HgCy	geben:	SO_3	und	HgS				und	HCy
S_3O_5	„	HO	„	HgCy	„	$2\,SO_3$	„	HgS				„	HCy
S_4O_5	„	HO	„	HgCy	„	$2\,SO_3$	„	HgS	und	S		„	HCy
S_5O_5	„	HO	„	HgCy	„	$2\,SO_3$	„	HgS	„	2S		„	HCy.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Die bekannteste Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff ist das Wasserstoffsulfid: HS, das allgemein unter dem Namen Schwefelwasserstoff gehende, nach faulen Eiern riechende Gas. Eine andere Verbindung der beiden Elemente ist eine gelbliche dickflüssige Flüssigkeit und wird Wasserstoffsupersulfid oder Wasserstoffschwefel genannt. Die Zusammensetzung dieser steht noch nicht über jedem Zweifel. Da der Schwefel ein Analogon vom Sauerstoff ist und das Wasserstoffsulfid, der Schwefelwasserstoff, dem Wasserstoffoxyde, dem Wasser, entspricht, so liegt es sehr nahe, zu glauben, dass das Wasserstoffsupersulfid, dem Wasserstoffsuperoxyde entsprechend, also nach der Formel: HS_2 zusammengesetzt sei. Berücksichtigt man aber, dass es, wie ein Zweifach-Schwefelkalium, auch ein Dreifach-, Vierfach-, Fünffach-Schwefelkalium giebt, und dass aus diesen das Wasserstoffsupersulfid bereitet wird, so erscheint die Existenz analoger Wasserstoffverbindungen des Schwefels nicht unwahrscheinlich. Es wird bei dem Supersulfide davon noch die Rede sein.

Wasserstoffsulfid, Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffsäure. — Formel: HS; Aeq. 17 oder 212,5; Formel auch: H_2S; Aeq.: 34. — In 100: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12. — Specifisches Gewicht des Gases, berechnet: 1,1747 (Luft = 1) 1,0625 (Sauerstoffgas = 1) 17 (Wasserstoffgas = 1).

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich durch den Geruch nach faulen Eiern zu erkennen giebt. In vulkanischen Gegenden entströmt es hier und da, mit anderen Gasen und Dämpfen, der Erde und es findet sich in den sogenannten Schwefelwässern (Seite 276).

Die beiden Elemente lassen sich direct mit einander vereinigen, aber es entstehen doch nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoffgas, wenn man Schwefel in einem Strome Wasserstoffgases erhitzt. Der Grund davon ist die Zersetzbarkeit der Verbindung in höherer Temperatur. Nach Corenwinder sollen grössere Mengen des Gases sich bilden, wenn man Wasserstoffgas und Schwefeldampf über Bimssteinstücken leitet, welche nahe auf 500° C. erhitzt sind.

Die Vereinigung des Schwefels und Wasserstoffs zu Schwefelwasserstoff erfolgt sehr leicht beim Zusammentreffen mancher Schwefelverbindungen und Wasserstoffverbindungen (durch Wechselzersetzung), ferner wenn die beiden Elemente, oder eins derselben, *in statu nascendi* sich treffen oder auftreten, auch bei gewissen Zersetzungen von Verbindungen, welche Schwefel und Wasserstoff enthalten, oder wenn solche Zersetzungen unter Mitwirkung von Wasser erfolgen. So entsteht unter anderen Schwefelwasserstoff bei der Wechselzersetzung mancher Schwefelmetalle und Wasserstoffsäuren, fer-

ner bei der Wechselwirkung zwischen manchen Schwefelmetallen und Sauerstoffsäuren, auch bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf Schwefelmetalle. So bildet es sich bei der trocknen Destillation schwefelhaltiger organischer Stoffe und wenn schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, oder schwefelfreie organische Stoffe, bei Gegenwart von Schwefelsäure-Salzen, namentlich Gyps, Fäulniss erleiden. Der Geruch der faulen Eier, der Cloaken, der stehenden Wasser, in denen organische Ueberreste vorkommen, der Geruch der Darmgase lassen die Entstehung aus organischen Stoffen, auf angegebene Weise, erkennen [1]).

Nicht alle der im Vorstehenden aufgeführten Bildungsweisen des Schwefelwasserstoffs eignen sich zur Darstellung desselben. Abgesehen davon, dass in manchen Fällen das Gas nur langsam und spärlich auftritt, ist es dann meistens auch noch von anderen gasförmigen Zersetzungsproducten begleitet. Am häufigsten, gewöhnlichsten, wird das Gas mittelst Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Man erinnere sich, dass Wasserstoffgas resultirt, wenn Eisen (oder Zink) auf verdünnte Schwefelsäure einwirkt:

$$HO, SO_3 \text{ und } Fe \text{ geben: } FeO, SO_3 \text{ und } H,$$

das Eisen zerlegt das Wasser, nimmt dessen Sauerstoff auf, der Wasserstoff wird frei. Nimmt man anstatt des Eisens Schwefeleisen: FeS, so vereinigen sich der Wasserstoff des Wassers und der Schwefel des Schwefeleisens im Augenblicke des Freiwerdens (*in statu nascendi*) mit einander zu Schwefelwasserstoff, so resultirt Schwefelwasserstoffgas:

$$HO, SO_3 \text{ und } FeS \text{ geben: } FeO, SO_3 \text{ und } HS.$$

Alle für die Entwicklung von Wasserstoffgas dienenden Apparate können auch zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas benutzt werden (Seite 191 u. f.). Man bringt das in erbsengrosse Stücken zerschlagene Schwefeleisen [2]) in die Entwicklungsflasche und giesst die verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure 3 bis 4 Thle. Wasser) hinzu. Oder man giebt auf das Schwefeleisen in der Flasche Wasser und setzt nach und nach concentrirte Schwefelsäure zu, — wobei man die Vermischung der Säure mit dem Wasser durch Bewegen der Flasche herbeiführt, — bis lebhafte Gasentwicklung eintritt, was in Folge der stattfindenden Erwärmung sehr bald geschieht. Das Verdünnen der Schwefelsäure ist aus demselben Grunde nothwendig, aus welchem es bei der Entwicklung von Wasserstoffgas nothwendig ist; das Wasser muss das entstehende Eisensalz lösen; concentrirte

[1]) Bildet sich bei der Fäulniss, überhaupt Zersetzung, zugleich Ammoniak, wie sehr gewöhnlich, so giebt dies mit dem Schwefelwasserstoff Schwefelammonium, das wie Schwefelwasserstoff riecht. Recht oft sollte man von Schwefelammonium reden, wo von Schwefelwasserstoff geredet wird.

[2]) Um Schwefeleisen für unseren Zweck zu erhalten, werden eiserne Nägel in einem hessischen Tiegel bis zum Weissglühen, oder wenigstens sehr starkem Rothglühen erhitzt und dann wird Stangenschwefel in Stücken nach und nach in solcher Menge darauf geworfen, dass der Inhalt des Tiegels völlig in Fluss kommt, als Zeichen der vollständigen Umwandlung des Eisens in Schwefeleisen. Hierauf giesst man den Inhalt des Tiegels aus, am besten auf Sand, weil er sonst leicht in unzählig viele Tropfen zerstäubt. Man kann auch 3 Thle. Eisenfeilspähne mit 2 Thln. Schwefelpulver mengen und das Gemenge in einem Tiegel zwischen Kohlen erhitzen, wo die chemische Vereinigung der beiden Elemente unter Erglühen sehr leicht erfolgt und das Schwefeleisen als poröse, schwarze Masse erhalten wird. Sind die Eisenfeilspähne sehr fein, so verglimmt das an einer Stelle angezündete Gemenge von selbst durch die ganze Masse hindurch zu Schwefeleisen.

Schwefelsäure giebt mit Schwefeleisen kein Gas (Seite 192). Der Rückstand in der Gasentwicklungsflasche liefert sehr reinen Eisenvitriol.

Anstatt verdünnter Schwefelsäure kann auch Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure: HCl) genommen werden; diese Säure und Schwefeleisen setzen sich um zu Chloreisen und Schwefelwasserstoff:

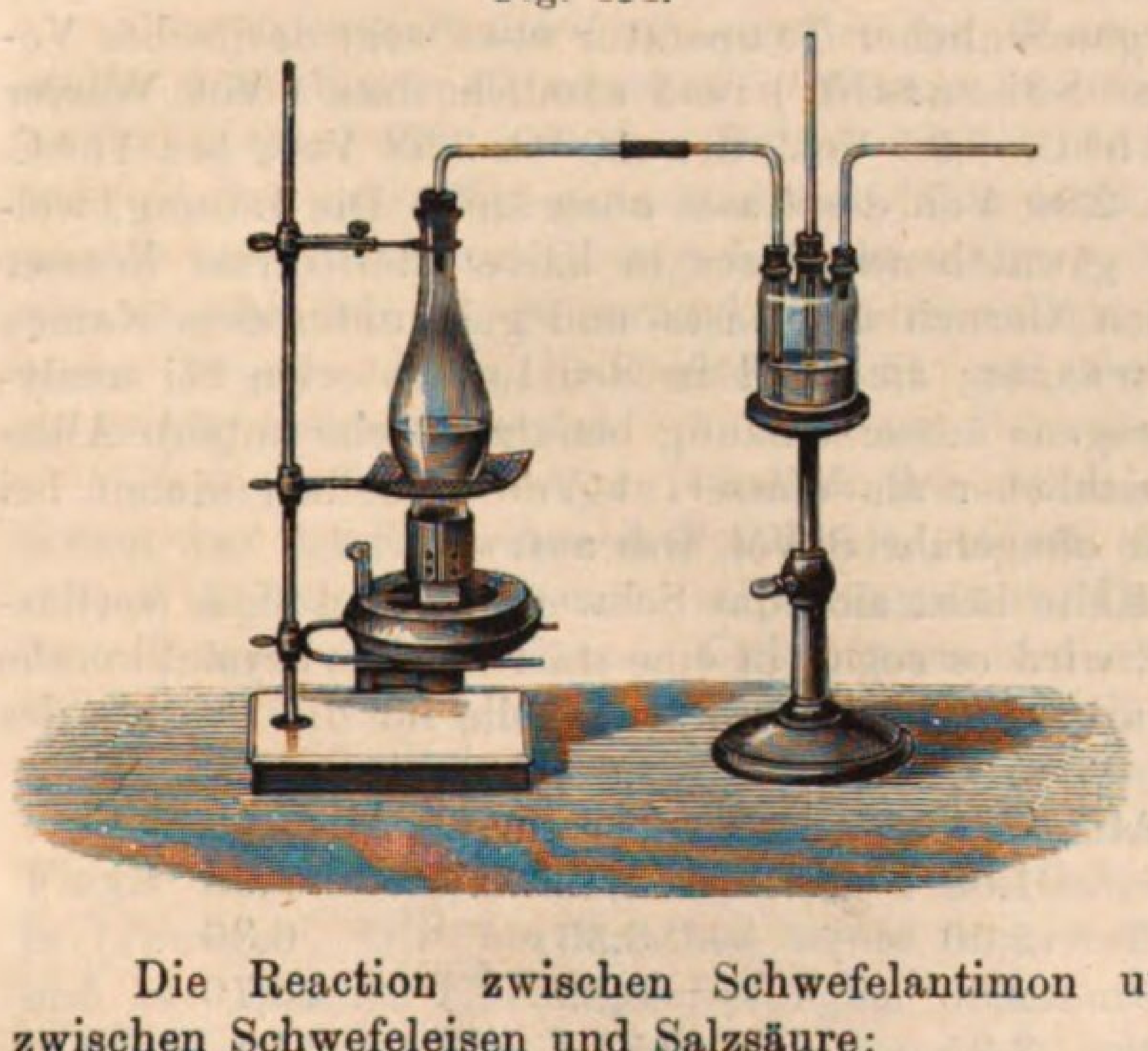
FeS und HCl geben: FeCl und HS.

Die Salzsäure hat aber keinen Vorzug vor der Schwefelsäure.

Soll das Schwefelwasserstoffgas über Wasser in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden, so wendet man warmes Wasser an, das wenig von dem Gase aufnimmt. Will man es in einen Gasbehälter bringen, was fast nie vorkommt, so füllt man diesen mit Salzwasser, worin das Gas ebenfalls weniger löslich ist, als in Wasser.

Soll das Gas nicht über Wasser aufgefangen, sondern anderweit verwandt werden, so kann man es durch eine Waschflasche gehen lassen, und muss es trocken sein, so leitet man es durch Chlorcalciumröhren (S. 193). Eine sehr zweckmässige Waschflasche für die tägliche Benutzung des Gases in den Laboratorien, und besondere Entwickelungsapparate für diesen Zweck, werden unten besprochen werden. Weil dem, zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases dienenden Schwefeleisen meistens etwas Eisen beigemengt ist, so zeigt sich das mittelst desselben entwickelte Gas meistens nicht ganz frei von Wasserstoffgas, was aber für die gewöhnlichen Verwendungen des Gases durchaus nicht schadet. Muss das Gas völlig frei sein von Wasserstoffgas, so bereitet man es aus Schwefelantimon (SbS_3, *Antimonium crudum*, *Stibium sulfuratum nigrum* der Apotheken) und Salzsäure. Der Apparat Fig. 154 kann dazu dienen oder der ähnliche auf Seite 431 in Fig. 121 abgebildete. Man giebt das fein gepulverte Schwefelantimon in die Gasentwicklungsflasche, giesst starke Salzsäure darauf und erwärmt die Flasche mässig, denn in der Kälte findet keine erhebliche Einwirkung statt. Die Waschflasche ist hier durchaus erforderlich, weil beim Erwärmen auch etwas Salzsäuregas sich aus der flüssigen Salzsäure entwickelt. Das Waschwasser hält die Salzsäure zurück.

Fig. 154.



Die Reaction zwischen Schwefelantimon und Salzsäure ist wie die zwischen Schwefeleisen und Salzsäure:

SbS_3 und 3 HCl geben: $SbCl_3$ und 3 HS,

es findet Wechselzersetzung zwischen 1 Aeq. Schwefelantimon und 3 Aeq. Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) statt. Auf diese Weise bereitetes gewaschenes und dann getrocknetes Schwefelwasserstoffgas kann als rein betrachtet werden.

Dass das Schwefelwasserstoffgas farblos ist und höchst widrig riecht, wurde schon oben gesagt. Seine Dichte ist etwas grösser als die der Luft, sie wurde von Gay-Lussac und Thénard 1,1912 gefunden. Es röthet Lackmus schwach, wie eine sehr schwache Säure, die Röthung verschwindet an der Luft.

Das Gas wirkt höchst nachtheilig, sehr giftig, auf den thierischen Organismus; Vögel starben in einer Luft, welche $^1/_{1500}$ ihres Volumens von dem Gase enthielt, ein Hund in einer Luft, welche $^1/_{800}$ Vol., ein Pferd in einer Luft, welche $^1/_{200}$ Vol. davon enthielt (Faraday, Dupuytren und Thénard). Man muss Processe, bei denen sich das Gas reichlich entwickelt, stets im Freien vornehmen und sich auch dann noch vor dem Gase hüten; es bringt Ohnmachten hervor, wenn es auch stark mit Luft verdünnt eingeathmet wird. Arbeiter, welche Cloaken zu reinigen haben, sind der Gefahr, durch das Gas erstickt zu werden, nicht selten ausgesetzt. Wie man sich dagegen schützen, es beseitigen kann, davon wird unten die Rede sein. Das Gas ist höchst brennbar. Strömt es aus einer engen Oeffnung aus, z. B. aus einem Gasleitungsrohre, so verbrennt es, angezündet, mit blauer Flamme vollständig zu Wasser und schwefliger Säure; wird es aber in einem hohen Cylinder entzündet, so setzt sich Schwefel, äusserst fein zertheilt, an der Wand des Cylinders ab. Das Gas wird nämlich durch die Verbrennungshitze in Schwefel und Wasserstoff zerlegt, und der Schwefel verbrennt, wegen mangelhaften Luftzutritts, nicht vollständig. Wir werden bei den Kohlenwasserstoffen eine ähnliche Erscheinung wahrnehmen, die bei diesen von der grössten Wichtigkeit ist. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass das Gas mit atmosphärischer Luft ein höchst explosives Gemisch giebt; man erinnere sich aber dessen.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa sein dreifaches Volumen von dem Gase auf. Schönfeld [1]) fand nämlich, dass 1 Vol. Wasser bei 0° C. 4,37 Vol., bei 5° C. 3,96 Vol., bei 10° C. 3,58 Vol., bei 15° C. 3,23 Vol. und bei 20° C. 2,90 Vol. des Gases absorbirt. Die Lösung, welche durch Einleiten des gewaschenen Gases in kaltes destillirtes Wasser bereitet wird, besitzt den Geruch des Gases und geht unter dem Namen Schwefelwasserstoffwasser; sie wird in den Laboratorien bei analytischen Versuchen als Reagens äusserst häufig benutzt (siehe unten). Alkohol löst das Gas noch reichlicher als Wasser; 1 Vol. desselben nimmt bei gewöhnlicher Temperatur ohngefähr 8 Vol. Gas auf.

Durch Druck und Kälte lässt sich das Schwefelwasserstoffgas verflüssigen und bei — 85,5° C. wird es sogar in eine starre weisse krystallinische Masse verwandelt. Faraday [2]) giebt folgende Tabelle für die Tension des verflüssigten Gases:

Temperatur.	Atmosphären.	Temperatur.	Atmosphären.
— 70° C.	1,09	— 18,89° C.	5,96
— 50	2,00	— 3,33	6,36
— 40	2,86	+ 8,89	13,70
— 31	3,95	+ 11,11	14,6.

Bei 11,11° C. bedarf das Gas also ohngefähr eines Druckes von 15 Atmosphären, um verflüssigt zu werden. Die Verflüssigung ist am bequemsten mit Hülfe der schwefelreicheren Verbindung des Wasserstoffs, des

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 26. — [2]) Ebend. Bd. LVI, S. 156.

Wasserstoffsupersulfids, zu zeigen. Diese flüssige Verbindung (siehe dieselbe) zerfällt nämlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit allmälig von selbst in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas; erfolgt daher das Zerfallen in einer zugeschmolzenen Röhre, so verdichtet sich das Gas durch den eigenen Druck (Seite 451). Man lässt, nach Gorup-Besanez, von dem nicht getrockneten flüssigen Supersulfide in die, wie es Fig. 155 und Fig. 156 zeigt, oben trichterförmig ausgezogene und gebogene Röhre fliessen und schmilzt dieselbe bei *a* ab. Nach einigen Wochen ist die Zersetzung des Supersulfids beendet, Schwefel, krystallisirt, ausgeschieden und Schwefelwasserstoffgas verdichtet. Taucht man den Schenkel *bc* der Röhre in eine Kältemischung, so destillirt das verflüssigte Gas in diesen über. Will man das Gas in einer solchen (Faraday'schen) Röhre verdichten, indem man darin Schwefeleisen und Salzsäure aufeinander wirken lässt, oder will man es durch eine Pumpe in erkältete Röhren comprimiren, so muss man Sorge tragen, dass es frei sei von Wasserstoffgas, weil dies Gas nicht zu verflüssigen ist [1]).

Fig. 155.

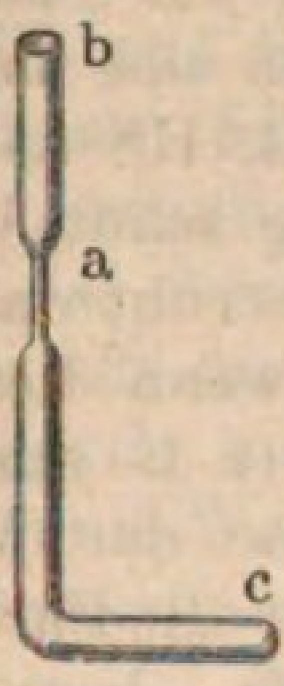
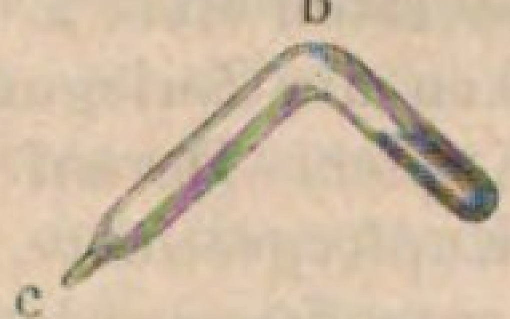


Fig. 156.



Der Schwefelwasserstoff gehört zu den sehr leicht zersetzbaren Verbindungen. Das Gas zerfällt in seine Bestandtheile, wenn man es durch glühende Röhren leitet, wie schon oben (Seite 603) angedeutet. Auf gleiche Weise wird das Gas in einer Eudiometerröhre durch elektrische Funken zersetzt.

Der Sauerstoff der Luft oxydirt den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ziemlich schnell, es entsteht Wasser, Schwefel scheidet sich aus (HS und O geben: HO und S). Daher wird schwefelwasserstoffhaltige Luft bald wieder von selbst geruchlos und daher trübt sich Schwefelwasserstoffwasser bei der Aufbewahrung in nicht völlig gefüllten Gefässen sehr bald von ausgeschiedenem Schwefel und wird zuletzt zu reinem, völlig geruchlosem Wasser, wenn die Gefässe nicht gut verschlossen sind oder wenn sie häufig geöffnet werden.

Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff leicht abgeben, zersetzen den Schwefelwasserstoff ebenfalls, indem sie den Wasserstoff oxydiren, so Jodsäure, Bromsäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, chlorige Säure, unterchlorige Säure, Chromsäure und ähnliche. Bringt man ein wenig starke Salpetersäure in eine Flasche, worin sich Schwefelwasserstoffgas befindet, so ist die Oxydation des Wasserstoffs oft von einer schwachen Explosion begleitet, wenn man die Oeffnung der Flasche mit dem Finger verschliesst, um das Entweichen des Gases zu hindern. Eisenoxyd, in Lösungen, tritt ein Drittheil seines Sauerstoffs an den Wasserstoff ab und es entstehen Eisenoxydullösungen. Jodsaure Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff in Jodmetalle verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure (siehe Jodkalium). Schweflige Säure zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff, indem Pentathionsäure gebildet wird (siehe diese).

Chlor, Brom und Jod wirken auf ähnliche Weise zersetzend wie Sauer-

[1]) Chemisches Wörterbuch, Artikel Schwefelwasserstoff.

stoff, aber weit energischer; sie entziehen dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff, indem sie sich mit diesem verbinden (HS und Cl geben: HCl und S; — HS und J geben: HJ und S u. s. w. Daher wird der Geruch nach Schwefelwasserstoff in einem Zimmer augenblicklich zerstört, wenn man ein wenig Chlorgas in demselben verbreitet. Ist Chlor im Ueberschusse vorhanden, so verbindet sich dieser mit dem Schwefel zu Chlorschwefel; bei Gegenwart von Wasser entsteht Schwefelsäure.

In entgegengesetzter Weise wirken Metalle zerlegend auf Schwefelwasserstoff, sie entziehen demselben den Schwefel, verbinden sich mit diesem zu Schwefelmetallen, machen den Wasserstoff frei, z. B. HS und M[1]) geben: MS und H). Manche Metalle bewirken die Zerlegung schon bei gewöhnlicher Temperatur, so Silber, Gold, Kupfer. Darauf beruht das **Anlaufen** der Silber- und Gold-Waaren, der Kupfergeschirre, wenn diese von schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen getroffen werden (z. B. aus Cloaken und Schwefelwässern). Auf der glänzenden Oberfläche der Metalle entsteht eine dünne Schicht Schwefelmetall. Je verschiedener die Farbe des entstandenen Schwefelmetalls von der Farbe des Metalls ist, desto mehr fällt die Wirkung des Schwefelwasserstoffs in die Augen. Das Schwefelsilber ist dunkel schwarzbraun, das weisse glänzende Silber wird daher durch den leisesten Hauch, die geringste Spur Schwefelwasserstoff gebräunt, durch mehr geschwärzt. Selbst völlig frische Eier und mit Eiern abgerührte Suppe machen die silbernen Löffel anlaufen. Bei dem Golde ist wegen seiner Farbe das Anlaufen durch eine Spur Schwefelwasserstoff nicht so auffallend, es zeigt sich nur als eine Verdunklung der Farbe.

Man schützt Silberwaaren, plattirte Sachen und dergleichen, vor dem Anlaufen, indem man sie mit einer Hülle umgiebt, die entweder undurchdringlich ist für Gase oder die den Schwefelwasserstoff zersetzt, also unwirksam macht. Eine für Luft undurchdringliche Hülle bilden Wachspapier, Stearinpapier, Paraffinpapier, das ist mit Wachs, Stearin oder Paraffin getränktes Papier; eine Hülle der zweiten Art ist Papier, welchem man einen Anstrich von mit Bleiweiss vermischtem Kleister gegeben hat. Da Wolle, also auch Tuch, beim Liegen, in längerer Zeit bemerkbare Mengen Schwefelwasserstoff ausdünstet, so schwärzen sich Silberwaaren, wenn man sie in Wolle gewickelt aufbewahrt, und so schwärzen sich die Tressen auf gestickten Tuchkleidern, auch wenn man sie mit schützender Umhüllung umgeben hat, und zwar besonders leicht, wenn die Kleider in enge Behälter eingeschlossen sind. In luftigen, vor schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen geschützten Räumen wird nämlich die entstehende äusserst geringe Spur Schwefelwasserstoffgas von der Luft leicht weggeführt oder zersetzt. Der durch Anlaufen entstandene Ueberzug auf den Metallen, z. B. auf Silber, lässt sich auf mechanische Weise, durch Putzen mit geschlämmter Kreide oder geschlämmtem Trippel beseitigen; auf chemische Weise, ausserordentlich leicht, durch Abreiben mit einem Läppchen entfernen, das mit Cyankaliumlösung befeuchtet ist.

Auch das Quecksilber gehört zu den Metallen, welche den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Man kann zwar Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber auffangen, aber allmälig entsteht Schwefelquecksilber und es bleibt Wasserstoffgas zurück.

[1]) Metall.

Manche Metalle wirken nur in höherer Temperatur auf den Schwefelwasserstoff zersetzend, z. B. Zinn und Cadmium. Erhitzt man Zinn in Schwefelwasserstoffgas, so entsteht, unter Licht- und Wärme-Entwicklung, Schwefelzinn und der Wasserstoff wird frei (s. unten).

Metalle, deren Sulfurete mit Schwefelwasserstoff sich verbinden können, zerlegen nur die Hälfte des Schwefelwasserstoffs, indem das entstandene Sulfuret (Schwefelmetall) sich mit der andern Hälfte des Schwefelwasserstoffs vereinigt. So Kalium und Natrium. (KaO und 2 HS geben: KaS, HS und H).

Wenn Sauerstoffverbindungen der Metalle mit Schwefelwasserstoff zusammentreffen, so wird die Bildung von Schwefelmetallen erleichtert, durch das Vereinigungsstreben zwischen dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs und dem Sauerstoffe der Oxyde. Daher setzen sich die meisten Metalloxyde, auch Metallsäuren, mit Schwefelwasserstoff um, zu Schwefelmetall und Wasser, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in erhöhter Temperatur. Z. B.:

$$MO \text{ und } HS \text{ geben: } MS \text{ und } HO$$
$$MO_3 \text{ und } 3\,HS \text{ geben: } MS_3 \text{ und } 3\,HO.$$

Nur die Sauerstoffverbindungen derjenigen Metalle, deren Neigung sich mit Schwefel zu vereinigen sehr gering ist, werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, und bleiben unverändert.

Die fragliche Wechselwirkung zwischen Metalloxyden, resp. Metallsäuren, und Schwefelwasserstoff, erfolgt auch, wenn Salze der Metalloxyde und Metallsäuren mit Schwefelwasserstoff behandelt werden und sie geht in Lösungen der Metalloxydsalze vor, in den Fällen, wo die dabei gleichzeitig entstehende Lösung des Säurehydrats nicht zersetzend auf das Schwefelmetall wirkt, wo also das Schwefelmetall und die verdünnte Säure neben einander bestehen können. Beispiele werden dies verdeutlichen.

Leitet man in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (von Kupfervitriol) Schwefelwasserstoffgas, oder giebt man zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser, so entstehen, durch Umsetzung, Schwefelkupfer und Schwefelsäurehydrat (freie Schwefelsäure, wie man zu sagen pflegt):

$$CuO, SO_3 \text{ und } HS \text{ geben: } HO, SO_3 \text{ und } CuS.$$

Das Schwefelkupfer scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus, das Schwefelsäurehydrat befindet sich in der Flüssigkeit gelöst. Die Zersetzung erfolgt in angegebener Weise, weil die Lösung des Schwefelsäurehydrats (die verdünnte Schwefelsäure) ohne Wirkung ist auf das Schwefelkupfer.

Auf ganz gleiche Weise, wie das Kupfersalz, werden Bleisalze, Quecksilbersalze, Silbersalze und viele andere zersetzt (siehe unten). Auch unlösliche Salze, z. B. phosphorsaures Bleioxyd, in Wasser gerührt, zersetzen sich so mit Schwefelwasserstoff.

Leitet man aber in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) Schwefelwasserstoffgas, so findet keine Zersetzung statt. Woher diese Verschiedenheit? Erfolgte die Zersetzung dieses Salzes wie die des schwefelsauren Kupferoxyds, so würde Schwefeleisen entstehen und freie Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) in die Flüssigkeit kommen:

$$FeO, SO_3 \text{ und } HS \text{ geben: } HO, SO_3 \text{ und } FeS.$$

Nun geben aber, wie wir wissen, Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure, durch Wechselzersetzung, Schwefelwasserstoff und schwefelsaures Eisenoxydul; — es ist dies ja der Weg zur Darstellung des Schwefel-

wasserstoffgases (Seite 604); — weil also verdünnte Schwefelsäure und Schwefeleisen nicht neben einander bestehen können, so können sie begreiflich auch in unserem Falle nicht entstehen, oder so wird die Bildung von Schwefeleisen mit seiner Zersetzung zusammenfallen [1]). Giebt man nun aber zu der Lösung Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, welche die Säure neutralisiren, so erfolgt vollständige Ausscheidung des Eisens als Schwefeleisen, vorausgesetzt dass die Menge des von der Lösung absorbirten Schwefelwasserstoffs ausreichend ist, oder dass man noch Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit leitet. Dasselbe geschieht, alles Eisen wird als Schwefeleisen gefällt, wenn man, anstatt Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, eine Lösung von Schwefelammonium [2]) oder Schwefelkalium anwendet, indem dann die Säure von dem entstehenden Ammoniumoxyde oder Kali gebunden wird; nämlich:

$$FeO, SO_3 \text{ und } AmS \text{ geben: } AmO, SO_3 \text{ und } FeS.$$

Ist die Säure des Eisensalzes nicht Schwefelsäure, sondern eine so schwache, dass sie im freien Zustande, besonders bei der stattfindenden Verdünnung durch Wasser, nicht zersetzend auf das Schwefeleisen einwirkt, so veranlasst auch Schwefelwasserstoff allein schon die Bildung von Schwefeleisen. Leitet man z. B. in eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul (man erhält eine solche, indem man die Eisenvitriollösung mit einer Lösung von essigsaurem Natron vermischt) Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt die Ausscheidung von schwarzem Schwefeleisen.

Wie mit Eisenoxydulsalzen verhält es sich mit Kobaltoxydulsalzen, Nickeloxydulsalzen und anderen (siehe unten).

Da die Sulfurete (Schwefelmetalle) der Erdalkalimetalle und der Alkalimetalle durch Säuren eben so wie das Schwefeleisen, aber noch weit leichter und selbst durch die schwächsten Säuren zersetzt werden, so kann natürlich Schwefelwasserstoff auch niemals in den Lösungen von Salzen der alkalischen Erden und Alkalien die Entstehung von Schwefelmetallen veranlassen. Aber selbst, wenn man diese Lösungen mit Ammoniak oder Kali versetzt, um die freiwerdende Säure zu binden oder wenn man in die wässerige Lösung dieser löslichen alkalischen Basen Schwefelwasserstoff leitet, entsteht kein Niederschlag, weil die Sulfurete, welche hier allerdings sich bilden, auflöslich sind. Leitet man z. B. in eine Lösung von essigsaurem Kalk Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefelcalcium gebildet, weil Schwefelcalcium nicht neben freier Essigsäure bestehen kann; giebt man dann Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge hinzu, so entsteht allerdings ein Sulfuret, aber, da es löslich ist, wird es nicht als Niederschlag ausgeschieden.

Die Salze der Metalle, deren Neigung Schwefelmetalle zu bilden, sehr gering ist, so namentlich der Erdmetalle, verhalten sich eigenthümlich gegen Schwefelwasserstoff. Leitet man z. B. in eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde Schwefelwasserstoffgas, so entsteht kein Schwefelaluminium, es entsteht aber auch nicht wenn man Ammoniakflüssigkeit zusetzt,

[1]) Wenn die Lösung des Salzes sehr neutral ist, so zeigt sich wohl die Entstehung einer Spur von Schwefeleisen durch eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit, indem die Spur von Schwefelsäure, welche dadurch in die Flüssigkeit kommt, nicht auf das Schwefelmetall wirken kann, aber die Zersetzung schreitet nicht weiter vor.

[2]) Man erhält diese durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit.

oder Schwefelammonium für Schwefelwasserstoff nimmt; der Niederschlag, welcher sich dann ausscheidet, ist Thonerdehydrat, also derselbe Niederschlag, welcher durch Ammoniakflüssigkeit in Thonerdesalzen hervorgebracht wird.

Was im Vorstehenden für die Sauerstoffsalze der Metalle gesagt ist, gilt auch für die Haloidsalze, also für die Chloride, Bromide, Jodide u. s. w. der Metalle. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Kupferchlorid, so erfolgt Umsetzung zu Schwefelkupfer und Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure):

$$CuCl \text{ und } HS \text{ geben: } CuS \text{ und } HCl.$$

Die Umsetzung erfolgt, weil die Salzsäure in der Verdünnung, wie sie sich in der Flüssigkeit befindet, nicht zersetzend auf Schwefelkupfer einwirkt. Leitet man in eine Lösung von Eisenchlorür Schwefelwasserstoff, so entsteht kein Schwefeleisen, weil dies neben Chlorwasserstoffsäure nicht bestehen kann, von dieser Säure zersetzt wird, wie durch verdünnte Schwefelsäure. So in allen anderen angeführten Fällen.

Man erkennt, dass das besprochene verschiedene Verhalten der Metallsalz-Lösungen gegen Schwefelwasserstoff, bedingt ist durch Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Schwefelmetalle in Wasser, und Zersetzbarkeit oder Nichtzersetzbarkeit durch verdünnte Säuren.

Alle Schwefelmetalle zerfallen nämlich zunächst in zwei Gruppen, in solche, die in Wasser löslich sind, und solche, die in Wasser unlöslich sind. Zu den in Wasser löslichen Schwefelmetallen gehören nur die Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (Seite 501); sie können nie als Niederschlag erhalten werden. Alle übrigen Schwefelmetalle sind unlöslich in Wasser, also aus Lösungen fällbar.

Die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle theilen sich wiederum in zwei Gruppen, sie werden entweder durch verdünnte stärkere Säuren nicht zersetzt, oder sie werden dadurch zersetzt. Die ersteren können deshalb in Flüssigkeiten entstehen, welche von einer stärkeren Säure sauer sind, können aus solchen Flüssigkeiten gefällt werden, die zweiten nicht.

Aus der ersteren dieser beiden Gruppen, den aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Schwefelmetallen, lassen sich abermals zwei kleinere Gruppen bilden. Sie sind nämlich entweder Sulfurete (Sulfobasen) oder sie sind Sulfide (Sulfosäuren). In jenem Falle werden sie von Schwefelammonium nicht gelöst, in diesem Falle werden sie davon gelöst, indem lösliche Sulfosalze entstehen (Seite 501).

Die vorstehend besprochene Eintheilung der Schwefelmetalle in verschiedene Gruppen, kann nun selbstverständlich auf die Metalle übertragen, auf die Metalle selbst angewandt werden, das heisst, es lassen sich sämmtliche Metalle, in Lösungen von Verbindungen derselben, nach dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, in verschiedene Gruppen theilen. Diese Gruppirung ist begreiflich für die Scheidung der Metalle, für die analytische Chemie, von der grössten Wichtigkeit. Die folgende Uebersicht zeigt die bekannteren Metalle auf diese Weise gruppirt.

I. **Metalle, welche selbst aus stark sauren Lösungen, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt (abgeschieden) werden:**

	Farbe des gefällten Schwefelmetalls:	
Blei	schwarz	a. Die gefällten Schwefelmetalle sind Sulfurete, sind unlöslich in Schwefelammonium.
Wismuth	schwarzbraun	
Quecksilber	schwarz	
Silber	schwarz	
Kupfer	schwarzbraun	
Cadmium	gelb	
Gold	schwarzbraun	b. Die gefällten Schwefelmetalle sind Sulfide, sind löslich in Schwefelammonium.
Platin	schwarzbraun	
Zinn	blassgelb schwarzbraun	
Antimon	orange	
Arsen	gelb	

II. **Metalle, welche nicht aus Lösungen, die von stärkeren Säuren sauer sind, durch Schwefelwasserstoff, aber durch Schwefelammonium [1]) und aus alkalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.**

Zink	weiss	Die Niederschläge sind Sulfurete, sind unlöslich in Natronlauge. Schwefelmangan leicht löslich in Essigsäure; Schwefeleisen leicht löslich in verdünnter Salzsäure.
Mangan	röthlichweiss	
Eisen	schwarz	
Kobalt	schwarz	
Nickel	schwarzbraun	
Chrom	grünlich	Die Niederschläge sind Chromoxydhydrat und Thonerdehydrat, löslich in Natronlauge.
Aluminium	weiss	

III. **Metalle, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium gefällt werden:**

Die Alkalimetalle.
Die Erdalkalimetalle [2]).

[1]) Man giebt das Schwefelammonium nie zu sauren Flüssigkeiten, sondern macht diese erst mit Ammoniak neutral oder alkalisch, dann setzt man das Schwefelammonium hinzu. Man vermeidet auf diese Weise die lästige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche beim Eingiessen von Schwefelammonium in saure Flüssigkeiten stattfindet. Es schadet nicht, wenn beim Neutralisiren mit Ammoniak ein Niederschlag entsteht. Auch wenn man in der ersten Gruppe versuchen will, ob der entstandene Niederschlag sich in Schwefelammonium löst, macht man die Flüssigkeit erst mit Ammoniak alkalisch.

[2]) Ist in einer Lösung neben Erdalkalimetallen Phosphorsäure vorhanden, so werden aus ihr, auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium, phosphorsaure alkalische Erden gefällt. Dies muss durchaus beachtet werden, denn dadurch gelangen Erdalkalimetalle in die zweite Gruppe. Man muss daher, nachdem durch Schwefelwasserstoff die Metalle der ersten Gruppe geschieden sind, das Filtrat auf Phosphorsäure prüfen; nur wenn sich diese nicht findet, ist in dem nun durch Schwefelammonium entstehenden Niederschlage kein Calcium, Magnesium u. s. w. zu suchen, sonst muss dies geschehen. Wie die Phosphorsäure zu entfernen, wird bei derselben angegeben werden.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden nun in der That bei analytischen Versuchen vor allen anderen allgemeinen Reagentien zuerst angewandt, um zu erkennen, ob Metalle der einen oder anderen Gruppe vorhanden sind, und benutzt, um die Metalle in diese Gruppen zu bringen. In einer mit Salzsäure oder einer anderen stärkeren Säure angesäuerten Lösung, worin Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringt, kann kein Metall der ersten Gruppe enthalten sein, hat man also nicht auf Blei, Kupfer, Arsen u. s. w. zu rechnen. Umgekehrt hat man in einem, aus solcher Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage, nie nach Eisen, Mangan, Zink u. s. w. zu suchen. In einer Lösung, worin weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium eine Fällung erzeugen, können sich nur Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle finden, kann kein Metall der ersten und zweiten Gruppe vorkommen [1].

Wegen der Unlöslichkeit der Sulfurete und Sulfide der Metalle der ersten Gruppe in sauren Flüssigkeiten und der Sulfurete der zweiten Gruppe der Metalle in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten sind Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auch ausgezeichnete Fällungsmittel (Abscheidungsmittel) dieser Metalle. Jede Spur von Quecksilber, Blei, Kupfer, Arsen u. s. w. lässt sich durch Schwefelwasserstoff aus einer Flüssigkeit fortschaffen, und ebenso kann jede Spur von Eisen, Zink u. s. w. aus einer Lösung durch Schwefelammonium entfernt werden.

Die Mehrzahl der gefällten Schwefelmetalle hat eine schwarze oder doch dunkle, schwarzbraune Farbe; einige Schwefelmetalle aber werden mit anderer Farbe gefällt, und es können Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auch als charakteristische Reagentien für diese Metalle gelten. Ein durch überschüssiges Schwefelwasserstoffgas in saurer Flüssigkeit entstandener orangenfarbener Niederschlag zeigt z. B. immer das Vorhandensein von Antimon an. Ist in einer sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein citrongelber Niederschlag entstanden, so ist Cadmium oder Arsen vorhanden. Die Unterscheidung von Schwefelcadmium und Schwefelarsen ist leicht, das erstere wird nicht vom Schwefelammonium gelöst, das zweite sehr leicht, ja schon von Ammoniakflüssigkeit.

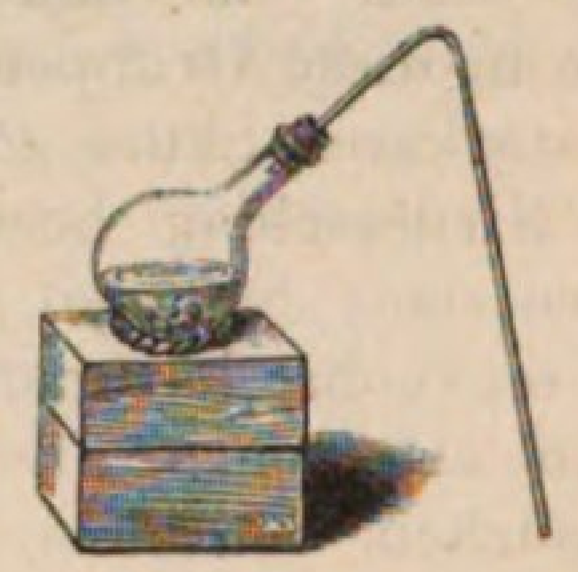
Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass die erste Gruppe der Metalle vorzugsweise diejenigen Metalle enthält, deren in Wasser oder sauren Flüssigkeiten lösliche Verbindungen als Gifte auf den Organismus wirken, z. B. Blei, Antimon, Arsen, Quecksilber. Man erkennt deshalb im Allgemeinen das Vorhandensein von sogenannten giftigen Metallen durch Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff wird in den Laboratorien, für analytische Zwecke, theils in wässeriger Lösung, als Schwefelwasserstoffwasser benutzt, so wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, oder aber als Gas angewandt. In Bezug auf die Benutzung des Schwefelwasserstoffwassers muss man die geringe Löslichkeit des Gases in Wasser berücksichtigen; man muss in das Probirglas eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit geben und dann eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoffwasser hinzusetzen, nicht wie von den Lösungen anderer Reagentien, nur wenige Tropfen. Zur

[1] Es muss hier bemerkt werden, dass allerdings Ausnahmen stattfinden, dass z. B. das Eisen in manchen Verbindungen (z. B. in Cyanverbindungen) und bei Gegenwart mancher organischer Körper nicht durch Schwefelammonium gefällt wird.

Entwickelung des Gases bedient man sich häufig des in Fig. 157 abgebildeten kleinen Apparats, der aus einer Digerirflasche (Kochflasche) und einer gebogenen engen Glasröhre besteht. Man giebt ein Paar erbsengrosse Stücke von Schwefeleisen in die Flasche, giesst etwas Wasser darauf und setzt nach und nach concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis die Gasentwickelung beginnt [1]). Die von dem Gase in die Höhe gerissenen Tropfen der Flüssigkeit spritzen bei der gezeichneten Stellung der Flasche gegen die Wand der Flasche, gelangen also nicht in das Gasleitungsrohr. Nach dem Gebrauche giesst man die entstandene Eisenvitriolöllösung ab (sie kann gesammelt und auf Eisenvitriol verarbeitet werden) und dann spühlt man das rückständige Schwefeleisen mit Wasser ab; es kann in der Flasche bleiben um wieder benutzt zu werden [2]).

Fig. 157.

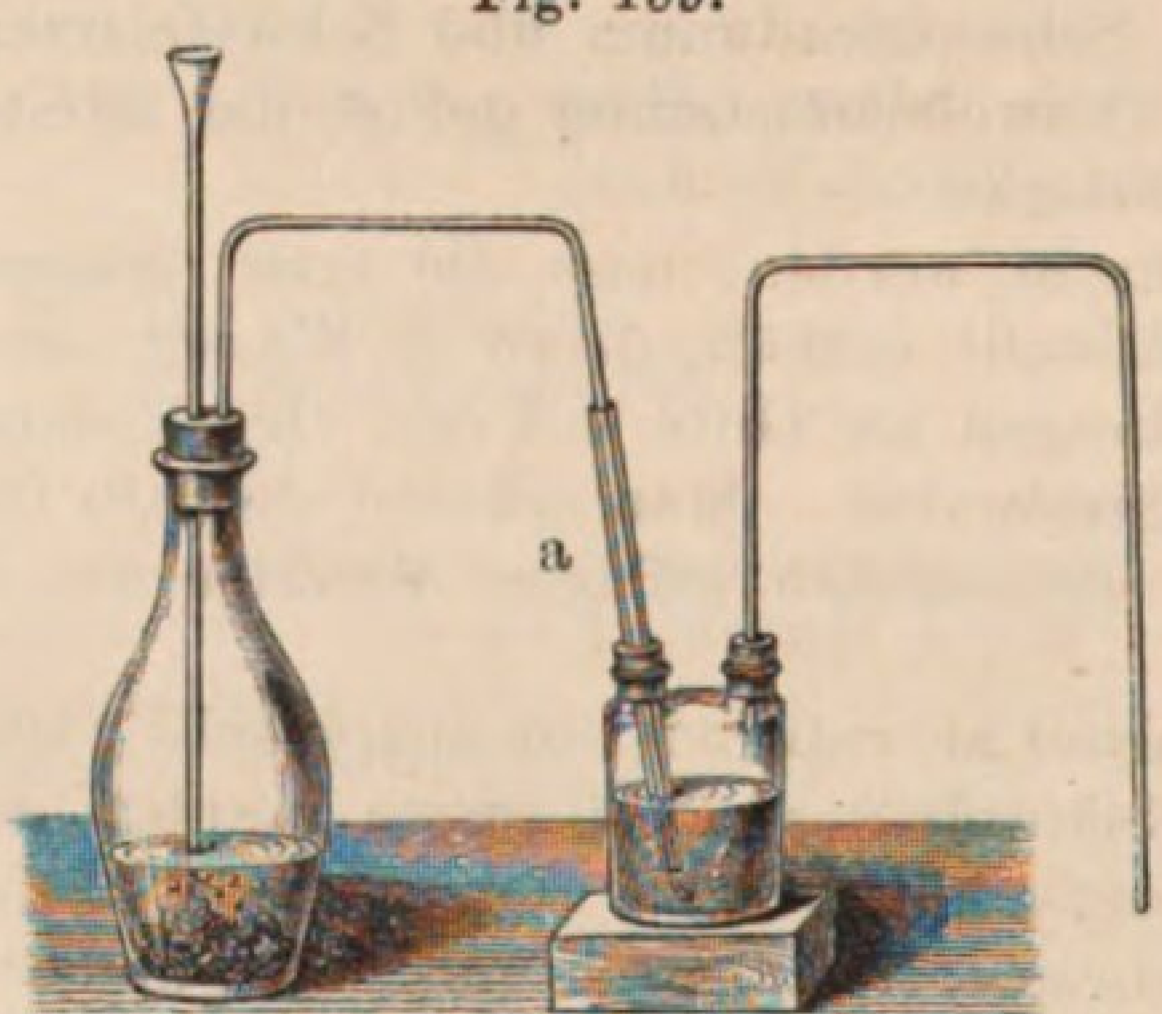


Muss das Gas gewaschen werden (es sollte stets geschehen), so bedient man sich dazu der sehr bequemen, in Fig. 158 abgebildeten Waschflasche. In dem Korke der weitmündigen Flasche ist eine, ohngefähr einen halben Zoll weite, oben und unten offene Glasröhre schräg befestigt und ausserdem das Ableitungsrohr für das Gas. Giebt man in die Flasche soviel Wasser, dass die untere Oeffnung der schrägen Röhre dadurch abgesperrt wird, so ist der Waschapparat zum Gebrauche fertig. Man steckt die Gasleitungsröhre der Gasentbindungsflasche durch die schräge Röhre hindurch, so dass sie bis auf den Boden der Flasche reicht. Die schräge Röhre wirkt zugleich als Sicherheitsröhre, sie verhindert nämlich, dass die Flüssigkeit, von welcher das Gas absorbirt wird, zurücksteigen kann. Ihre Länge muss der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche das Gas zu überwinden hat, entsprechend sein. Das Wasser der Flasche ist von Zeit zu Zeit zu erneuern; man hat dazu nicht nöthig den Kork abzunehmen, dieser kann entweder gut gedichtet und verkittet sein (mit Firniss und Mennige, oder mit Harzkitt). Aus einer kleinen Woulf'schen Flasche lässt sich ebenfalls ein solcher Waschapparat anfertigen, wie es Fig. 159 zeigt.

Fig. 158.



Fig. 159.



Ausserordentlich bequem und Ma-

[1]) Die Schwefelsäure muss sich für diesen Zweck in einer besonderen Flasche befinden. Beim Eingiessen der Säure in die Gasentwickelungsflasche dringt nämlich Schwefelwasserstoffgas in die Schwefelsäureflasche, die Säure riecht danach, ist für andere Zwecke nicht anwendbar.

[2]) Nichts wird in den Laboratorien mehr verschwendet, als das Schwefeleisen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Selbst wenn nur einige Blasen des Gases nöthig sind, wird das Schwefeleisen unzenweis in die Entwickelungsflasche

terial ersparend sind die sogenannten continuirlichen Gasentwickelungs-Apparate, die Apparate, denen man das Schwefelwasserstoffgas nach Belieben entnehmen kann. In meinem Laboratorium hat sich der einfache, bei Wasserstoff auf Seite 199 abgebildete und beschriebene Apparat sehr gut bewährt. Er mag hier nochmals eine Stelle finden, Fig. 160. Auf das Bett von Kohlenstücken in *A* kommt, selbstverständlich, geschmolzenes

Fig. 160.



Schwefeleisen in Stücken; *B* enthält verdünnte Schwefelsäure, oder besser noch Salzsäure, da Eisenchlorür löslicher ist als schwefelsaures Eisenoxydul. Dass das metallene Hahnrohr *R* durch ein gläsernes Gasleitungsrohr, der Hahn durch einen Quetschhahn ersetzt werden kann, ist schon a. a. O. gesagt worden. Die Kautschukverbindung für den Quetschhahn befindet sich am besten an dem zweiten herabsteigenden Schenkel des Gasleitungsrohres, so dass dieser Schenkel beweglich ist. Er wird in die weite Röhre der vorhin beschriebenen Waschflasche gesteckt. Man hält den Quetschhahn, wenn der Apparat gebraucht werden soll, durch einen kleinen Holzkeil offen, hat jetzt aber auch stellbare Quetschhähne. Stellt man die Säureflasche *B* höher, als die Flasche *A*, so wird der Druck verstärkt.

Bei der Verwendung des Schwefelwasserstoffgases in den Laboratorien wird in mehrfacher Hinsicht oft gefehlt. Man nimmt das Gasleitungsrohr, durch welches das Gas in die Flüssigkeit tritt, zu weit, man lässt die Flüssigkeit nicht eine hinreichend hohe Säule bilden und verdünnt sie nicht stark genug, wenn sie eine zu fällende Metallsalzlösung ist. In je kleineren Blasen das Gas die Flüssigkeit durchströmt und eine je höhere Flüssigkeitssäule es zu passiren hat, desto besser wirkt es, desto besser wird es ausgenutzt. Also recht enges Gasleitungsrohr, oder wenigstens recht enge Mündung desselben, enge, hohe Bechergläser für die Flüssigkeit

gegeben und meistens wird auch weit mehr Schwefelsäure zugegossen, als dienlich ist, weil man denkt, viel hilft viel.

und nicht zu geringe Verdünnung dieser, wenn sie eine zu fällende ist. Man tauche auch das Gasleitungsrohr nicht früher in die zu fällende Flüssigkeit, als bis die Gasentwickelung gehörig im Gange ist, und man senke es nur allmälig tiefer, so dass keine Flüssigkeit in das Rohr eindringen kann, also in diesem keine Fällung stattfindet, im Inneren desselben kein Schwefelmetall sich anlegt. Was sich aussen an das Rohr anlegt, ist leicht zu entfernen.

In früherer Zeit war, anstatt des Schwefelwasserstoffwassers, eine schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit sehr gebräuchlich, die den Namen Hahnemann'sche Weinprobe (*Aqua sulfurata acidula*) führte und auf folgende Weise bereitet wurde. Man brachte gleiche Theile Kalkschwefelleber und Weinsäure in eine Flasche, worin sich 64 Theile kaltes Wasser befanden, schüttelte anhaltend durch und liess das Ungelöste sich absetzen. Die klare Flüssigkeit wurde in eine Flasche gegeben, in welche doppelt so viel Weinsäure geschüttet war, als man schon angewendet hatte, und die Flasche gut verkorkt. Die Kalkschwefelleber enthält Schwefelcalcium; beim Zusammentreffen derselben mit Weinsäure und Wasser, wird daraus Schwefelwasserstoffgas entwickelt, das sich in dem Wasser auflöst. Der nachherige Zusatz von Weinsäure sollte verhindern, dass andere, als giftige Metalle durch das Reagens gefällt wurden (Seite 613). Jetzt wendet man zu demselben Zwecke Schwefelwasserstoffwasser an, säuert aber zuvor die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure an, wenn sie nicht schon von einer starken Säure sauer sein sollte.

Der Schwefelwasserstoff kann seinem chemischen Verhalten nach als das Analogon von Wasser betrachtet werden; er nimmt unter den Schwefelverbindungen dieselbe Stelle ein, welche das Wasser unter den Sauerstoffverbindungen einnimmt. Er vereinigt sich mit Sulfureten zu Verbindungen, welche den Oxydhydraten entsprechen, das heisst, welche als Hydrate erscheinen, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Man nennt deshalb diese Verbindungen Sulfhydrate, z. B.

Kalihydrat:	KaO, HO oder $KaH\Theta$
Kaliumsulfhydrat:	KaS, HS. oder $KaHS$.

Durch sein Verhalten gegen Metalloxyde — er giebt mit diesen Schwefelmetalle und Wasser, wie wir gesehen haben — schliesst sich der Schwefelwasserstoff aber auch an die Wasserstoffsäuren an, an die Chlorwasserstoffsäure u. s. w., und wird er aus diesem Grunde von manchen Chemikern den Wasserstoffsäuren zugezählt, Schwefelwasserstoffsäure genannt. Er reagirt auch, wie schon oben gesagt, schwach sauer, färbt Lackmus schwach roth.

Die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs kann auf folgende Weise ermittelt werden. Man lässt das reine, trockene Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber in eine gekrümmte Röhre treten, bringt dann ein Stück Zinn in dieselbe und erhitzt dieses mit der Spirituslampe (Fig. 161). Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel, Wasserstoffgas wird frei. Das Volumen des Gases bleibt bei dieser Zersetzung unverändert, was anzeigt, dass in 1 Vol. des Gases 1 Vol. Wasserstoffgas enthalten ist. Das specifische Gewicht des Gases, das Gewicht von

1 Vol Gas ist 1,1912 gefunden worden; zieht man von diesem Gewichte das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas ab, so bleibt das Gewicht des Schwefels.

Fig. 161.



1 Vol. Schwefelwasserstoffgas	1,1912
1 Vol. Wasserstoffgas . . .	0,0691
Schwefel	1,1221

1,122 Schwefel ist aber das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf und es wird daher 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas gebildet von 1 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf, wie 1 Vol. Wassergas (Wasserdampf) gebildet wird von 1 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas. Es erfolgt bei der Vereinigung eine Verdichtung in dem Verhältnisse von 3 : 2 (vergl. Seite 503). Aus dem Volumen-Verhältnisse, in welchem sich Wasserstoffgas und Schwefeldampf zu Schwefelwasserstoff vereinigen, lässt sich begreiflich die procentische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs berechnen. 1,1912 Schwefelwasserstoff bestehen, wie angegeben, aus 0,0691 Wasserstoff und 1,122 Schwefel, was auf 100 berechnet 5,8 Wasserstoff und 94,2 Schwefel beträgt. Auf 1 Wasserstoff (1 Aeq.) kommen also 16,2 Schwefel, welche letztere Zahl so genau als es sich erwarten lässt mit 16 Schwefel, das ist mit 1 Aeq. Schwefel übereinstimmt. Die Formel für Schwefelwasserstoff ist also HS. Erhält das Wasser die Formel $H_2\Theta$, um der Volumentheorie (H = 1 Vol). zu genügen, so muss auch der Schwefelwasserstoff die Formel H_2S erhalten (a. a. O.).

Zur Erkennung und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. — Der Geruch des Schwefelwasserstoffs ist so charakteristisch und bei so kleinen Mengen wahrnehmbar, dass man in der Regel durch ihn das Vorhandensein des Schwefelwasserstoffs zu erkennen vermag. Bringt man einen Papierstreifen, der mit einer alkalischen Bleizuckerlösung getränkt ist (Lösung von essigsaurem Bleioxyd, der Natronlauge zugegeben ist, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat), in eine Luft, welche auch nur eine Spur Schwefelwasserstoffgas enthält, so wird das Papier gebräunt oder geschwärzt, in Folge der Bildung von Schwefelblei. Leitet man ferner schwefelwasserstoffhaltiges Gas durch eine ammoniakalisch gemachte Lösung von Nitroprussid-Natrium, so färbt sich diese prächtig violett. Selbstverständlich werden dieselben Reactionen mit Lösungen des Schwefelwasserstoffgases erhalten, sie färben das Bleizuckerpapier und die Nitroprussidlösung. Lässt man schwefelwasserstoffhaltige Luft durch verdünnte Natronlauge gehen, so wird der Schwefelwasserstoff zurückgehalten, indem Schwefelnatrium entsteht; die Flüssigkeit giebt dann ebenfalls die Reactionen.

Nimmt man, anstatt der Natronlauge, eine alkalische Bleisalzlösung oder ammoniakalische Silbersalzlösung, so entstehen dunkle Niederschläge von Schwefelblei oder Schwefelsilber. Schüttelt man ein Wasser, das nach Schwefelwasserstoff riecht, oder die Reactionen auf Schwefelwasserstoff giebt, (z. B. ein natürliches Schwefelwasser) mit fein zertheiltem (gefälltem) Silber und zeigt es auch dann noch die Reactionen, so rühren diese nun von alkalischen Sulfureten (Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium u. s. w.)

her. Schwefelwasserstoff wird nämlich durch metallisches Silber zerlegt, auf die fraglichen Sulfurete wirkt das Silber nicht. Man muss sich hierbei erinnern, dass aus den alkalischen Sulfureten durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Unterschwefligsäure-Salze entstehen, die Flasche, in welcher man das Wasser mit Silber behandelt, darf daher nicht Luft enthalten, sie muss ganz gefüllt sein. — Leitet man anhaltend Wasserstoffgas durch ein Schwefelwasser, so wird nach und nach das absorbirte freie Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben; das weggehende Gas giebt die Reactionen auf Schwefelwasserstoff, fällt z. B. ammoniakalische Silbersalzlösung braunschwarz. Zeigt das Wasser dann noch die Reactionen auf Schwefelwasserstoff, so ist in demselben alkalisches Sulfuret vorhanden, und zwar mit Schwefelwasserstoff verbunden zu Sulfhydrat. Giebt man demselben hierauf eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul hinzu, so fällt Schwefelmangan nieder und der Schwefelwasserstoff des Sulfhydrats wird frei (z. B. NaS, HS und MnO, SO_3 geben: NaO, SO_3 und MnS und HS; siehe bei Kalium II, 2, S. 110). Beim Erwärmen geht dann das freigewordene Schwefelwasserstoff weg.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases in einem Gasgemenge entzieht man diesem das Gas durch eine Braunsteinkugel, die auf dieselbe Weise bereitet ist, wie für die Absorption des Schwefligsäuregases (Bunsen, S. 519). Die Volumenverminderung ergiebt die Menge des Gases. Das Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn nicht zu kleine Mengen von Schwefelwasserstoffgas vorhanden sind. Beim Vorkommen sehr kleiner Mengen des Gases in einem Gasgemenge (z. B. im Leuchtgase) muss man, mittelst eines Aspirators, zu messende Mengen durch ammoniakalische Silbersalzlösung gehen lassen und aus der Menge des entstandenen Schwefelsilbers die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnen: 124 Schwefelsilber (AgS) entsprechen 17 Schwefelwasserstoff (HS) (s. unten).

In einer wässerigen Lösung kann der Schwefelwasserstoff ebenfalls durch Silberlösung oder eine andere geeignete Metallsalzlösung quantitativ bestimmt werden. Fresenius empfiehlt eine Lösung von Chlorcadmium. Der entstandene gelbe Niederschlag von Schwefelcadmium wird gewogen und aus ihm die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet: 72 Schwefelcadmium (CdS) entsprechen 17 Schwefelwasserstoff (HS). Noch sicherer ist es, das erhaltene Schwefelmetall durch Salpetersäure zu oxydiren, die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen und daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs zu berechnen: 116,5 schwefelsaurer Baryt (BaO, SO_3) entsprechen 17 Schwefelwasserstoff (HS).

Am bequemsten und genauesten wird der Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, im Schwefelwasserstoffwasser, maassanalytisch (volumetrisch) bestimmt und es sind dazu sehr verschiedene Wege in Vorschlag gebracht worden. Dupasquier benutzte eine weingeistige Jodlösung, an deren Stelle jetzt eine Lösung von Jod in Jodkaliumlösung getreten ist. Jod zersetzt Schwefelwasserstoff wie folgt: J und HS geben: S und HJ; 127 Jod (1 Aeq.) entsprechen also 17 Schwefelwasserstoff (1 Aeq.). Mischt man der zu prüfenden Schwefelwasserstofflösung, welche sehr verdünnt sein muss, etwas Stärkelösung [1]) zu, so zeigt sich das Ende der Zersetzung, beim Zugeben der Jodlösung, durch eintretende Bläuung. Wendet man

[1]) Kartoffelstärke mit Wasser zu dünnem Kleister gekocht.

nun eine Jodlösung von bestimmtem Gehalte, bestimmtem Wirkungswerthe an, so ergiebt sich die Menge des Schwefelwasserstoffs aus der Anzahl der verbrauchten CC. Jodlösung (vergl. bei schwefliger Säure S. 520).

Sehr zweckmässig scheint mir die von Mohr empfohlene Modification des Verfahrens zu sein. Wie bei Arsen (II, 3, S. 586) angegeben ist, lässt sich arsenige Säure ausserordentlich genau durch Jodlösung maassanalytisch bestimmen. Jod verwandelt die arsenige Säure bei Gegenwart von Wasser in Arsensäure (2 J und AsO_3 und 2 HO geben 2 HJ und AsO_5). Als Indicator, um das Ende der Reaction zu erkennen, dient auch hier Stärkelösung. Vermischt man nun ein gemessenes Volumen der Arsenlösung von bestimmtem Gehalte, mit einem gemessenen Volumen des Schwefelwasserstoffwassers und säuert man die Mischung mit Salzsäure an, so scheidet sich Schwefelarsen aus (AsO_3 und 3 HS geben: AsS_3 und 3 HO), so vermindert sich also der Gehalt der Arsenlösung proportional dem Gehalte des Schwefelwasserstoffwassers an Schwefelwasserstoff. Durch Titriren der vom Schwefelarsen abfiltrirten Flüssigkeit mit Jodlösung erfährt man, wie viel arsenige Säure verschwunden ist, und daraus berechnet sich die Menge des Schwefelwasserstoffs. 1 Aeq. arsenige Säure (99) entspricht 3 Aeq. Schwefelwasserstoff (51).

Auf folgende Weise wird operirt. Man bereitet sich auf die bei Arsen a. a. O. gelehrte Weise aus 4,95 Grm. reiner arseniger Säure ($^1/_{20}$ Aeq.) 1 Liter Lösung [1]), also eine Zwanzigstel-Lösung (sie wird oft Zehntel-Lösung genannt). 1 CC. dieser Lösung entspricht 0,00255 Grm. Schwefelwasserstoff. Man bereitet sich ferner aus 12,7 Grm. Jod ($^1/_{10}$ Aeq.) 1 Liter Lösung, also ein Zehntel-Lösung [2]). Bei Anwendung reiner Materialien wird die arsenige Säure eines gemessenen Volumens der Arsenlösung durch das gleiche Volumen der Jodlösung in Arsensäure umgewandelt. Es ist aber zweckmässig, die Jodlösung noch zu verdünnen und ihren Wirkungswerth für die Arsenlösung durch einen Versuch zu ermitteln. Man lässt nun ein gemessenes Volumen der Arsenlösung in ein 300-CC.-Glas fliessen und zu dieser dann ein gemessenes Volumen Schwefelwasserstoffwasser, schüttelt tüchtig durch, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer wird, und verdünnt mit Wasser bis an die Marke (also zu 300 CC.), nachdem sich das Schwefelarsen in Flocken ausgeschieden hat. Selbstverständlich darf die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, man hätte sonst zu wenig Arsenlösung oder zuviel Schwefelwasserstoffwasser genommen. Man filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas, misst von dem Filtrate 100 CC. ab, sättigt die freie Säure durch hinzugeworfenes kohlensaures Natron, setzt Stärkelösung hinzu, bestimmt die Menge der darin noch vorhandenen arsenigen Säure durch Jodlösung [3]) und berechnet sie auf 300 CC. der Flüssigkeit.

Mohr giebt folgendes Beispiel. 10 CC. Arsenlösung, mit 40 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt, geschüttelt, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugesetzt, zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, vom Filtrate 100 CC.

[1]) Die arsenige Säure wird unter Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron in Wasser gelöst.

[2]) Das Jod wird unter Zusatz von 18 Grm. Jodkalium in Wasser gelöst.

[3]) Die Jodlösung darf nicht in eine Quetschhahn-Bürette kommen, weil sie vulcanisirtes Kautschuk angreift. Man muss die Bürette, Fig. 73, S. 264, noch zweckmässiger aber eine sogenannte Blase-Bürette anwenden, die bei Jod abgebildet ist.

mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt und mit einer Jodlösung: 38,5 CC. = 10 CC. Arsenlösung, titrirt. Verbraucht 9,2 CC. Jodlösung; für 300 CC. der Flüssigkeit also 27,6 CC. Diese von 38,5 abgezogen, geben 10,9 CC.; entsprechend 2,8311 CC. Arsenlösung (38,5 : 10 = 10,9 : 2,8311). 2,8311 CC. Arsenlösung zeigen aber 2,8311 . 0,00255 = 0,007219 Grm. Schwefelwasserstoff an, natürlich in den angewandten 40 CC. Schwefelwasserstoffwasser.

Von anderen maassanalytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mögen noch die folgenden kurz erwähnt werden. Man kann das Schwefelwasserstoffwasser in eine Flasche zu einer Lösung von Eisenchlorid fliessen lassen, die Flasche gut verkorkt einige Zeit hinstellen und dann die Menge des entstandenen Eisenchlorürs durch eine auf Eisen titrirte Lösung von übermangansaurem Kali bestimmen. Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzen sich zu Eisenchlorür, Chlorwasserstoffsäure und Schwefel: $Fe_2\,Cl_3$ und HS geben: 2 FeCl und HCl und S. 2 Aeq. Eisen (56) als Eisenchlorür in der Flüssigkeit befindlich, entsprechen 1 Aeq. Schwefelwasserstoff (17). — Auch eine ammoniakalisch gemachte Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, von bestimmtem Gehalte an Zinksalz, kann dienen. Man lässt davon zu dem Schwefelwasserstoffwasser so lange fliessen, unter tüchtigem Umrühren, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Papier, das mit Bleizuckerlösung getränkt ist, nicht mehr eine dunkle Färbung hervorbringt, als Beweis, dass aller Schwefel des Schwefelwasserstoffs an das Zink gegangen, als weisses Schwefelzink ausgeschieden ist.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs sind auch anwendbar zur quantitativen Bestimmung der alkalischen Sulfurete (der Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle) und deren Sulfhydrate. Aus Lösungen derselben wird durch die Silberlösung, die Cadmiumlösung, die Zinklösung, eben so gut Schwefelsilber, Schwefelcadmium, Schwefelzink gefällt, wie aus Schwefelwasserstoffwasser, und bei der maassanalytischen Prüfung mit arseniger Säure oder Eisenchlorid wirken sie auf diese wie Schwefelwasserstoff. Dies muss bei der Untersuchung der Schwefelwässer berücksichtigt werden, welche neben Schwefelwasserstoff Sulfhydrate enthalten. Die Untersuchung ergiebt zunächst zusammen die Menge des freien Schwefelwasserstoffs, des Schwefelwasserstoffs des Sulfhydrats und die dem Sulfurete proportionale Menge von Schwefelwasserstoff. Man muss dann den freien Schwefelwasserstoff auf oben angegebene Weise entfernen (durch Silber oder Wasserstoffgas) und das rückständige Wasser abermals prüfen. Die Differenz lässt die Menge des freien Schwefelwasserstoffs erkennen.

Ganz unbrauchbar sind manche der obigen Methoden zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Sulfurete, wenn neben diesen gleichzeitig ein Unterschwefligsäure-Salz vorhanden ist. Silberlösung fällt bekanntlich aus Lösungen dieser Salze Schwefelsilber, und beim Ansäuern der Lösungen, wie es z. B. bei der Mohr'schen Methode stattfindet, zersetzt sich die frei gewordene unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel, von denen erstere dann wiederum mit Schwefelwasserstoff sich zersetzt. Die maassanalytische Methode mit Zinksalz ist frei von diesem Uebelstande, eben so wirkt Cadmiumsalz nicht auf das Unterschwefligsäure-Salz. Im Uebrigen kann ich auf Fresenius und Mohr verweisen.

Wasserstoffsupersulfid. Wasserstoffbissulfid (?). — Formel: HS_2 oder HS (?). — Giebt man zu der Lösung eines alkalischen Supersulfurets, z. B. von Kaliumsupersulfuret oder Calciumsupersulfuret, nach und nach eine Säure, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und aller Schwefel, welcher über 1 Aeq. im Supersulfurete enthalten ist, fällt nieder (siehe *Sulfur praecipitatum*); z. B.:

CaS_5 und HCl geben: CaCl und HS und 4 S.

Giesst man aber, umgekehrt, die Lösung der Supersulfurete in die Säure, so scheiden sich ölige Tropfen aus, die in der sauren Flüssigkeit zu Boden sinken und das Wasserstoffsupersulfid sind. Es ist nun die Frage, entsteht hierbei stets ein dem Supersulfurete entsprechendes Wassersupersulfid, z. B.:

CaS_2 und HCl geben: CaCl und HS_2
CaS_3 und HCl geben: CaCl und HS_3
CaS_5 und HCl geben: CaCl und HS_5

oder ist das Wasserstoffsupersulfid stets Bissulfid, der übrige Schwefel nur von demselben gelöst? Die Frage ist noch nicht beantwortet. Die grosse Aehnlichkeit zwischen Wasserstoffsupersulfid und Wasserstoffsuperoxyd (HO_2) im chemischen Verhalten, lässt allerdings auf gleiche Constitution schliessen, spricht für die Formel: HS_2, aber es steht auch nichts entgegen, zu glauben, dass es wie ein Kaliumtersulfuret, Kaliumquinquiessulfuret u. s. w. giebt, so auch ein Wasserstofftersulfid, Wasserstoffquinquiessulfid u. s. w. Thénard fand sogar mehr als 5 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Wasserstoff in demselben.

Specielle Vorschriften zur Darstellung des Supersulfids sind mehrere gegeben und nach allen werden möglichst schwefelreiche Supersulfurete angewandt. Man schmilzt 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die Masse (Schwefelleber) in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, bis sich darin nichts mehr löst und giesst sie, nachdem sie durch Stehenlassen geklärt ist, in ein lauwarmes Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Oder man kocht concentrirte Kalilauge mit Schwefel und giesst die entstandene Lösung in die Säure. — Oder man kocht 1 Theil Kalk, mit Wasser zu dünnem Brei gelöscht, mit 2 Thln. Schwefel, filtrirt die Lösung und giesst sie in die Säure. — Liebig kocht 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser. In allen Fällen muss schliesslich die Säure im Ueberschuss vorhanden sein. Um das ausgeschiedene Wasserstoffsupersulfid von der Flüssigkeit zu trennen, giesst man am besten die milchichte Flüssigkeit in einen Trichter; das Supersulfid sammelt sich in der Spitze desselben und kann dann abgelassen werden.

Da sich beim Schmelzen von Kali mit Schwefel und beim Kochen von Kalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, neben Supersulfuret auch Unterschwefligsäure-Salz bildet (Seite 502 und 587), und da die unterschweflige Säure, welche durch die Salzsäure aus diesem abgeschieden wird, in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, so wird dem auf angegebene Weise bereiteten Wasserstoffsupersulfide auch dieser Schwefel beigemengt sein. Dieser Uebelstand wird beseitigt durch Anwendung eines Supersulfurets, dem kein Unterschwefligsäure-Salz beigemengt ist. Zur Darstellung eines solchen kann man schwefelsaures Natron mit Kohle schmelzen

oder schwefelsauren Kalk mit Kohle glühen, die Masse mit Wasser übergiessen und mit Schwefel kochen.

Das Wasserstoffsupersulfid ist, wie gesagt, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die Consistenz ist, nach dem Gehalte an Schwefel, die eines ätherischen Oeles oder die eines fetten Oeles. Es riecht eigenthümlich widrig, reizt Nase und Augen, schmeckt süssbitterlich und erzeugt auf der Haut einen weissen Flecken. Es hat in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyde, wie dies erhält es durch Säuren einen gewissen Grad von Beständigkeit, während Alkalien, im Gegentheil, seinen Bestandtheilen ein Bestreben ertheilen, sich zu trennen. Auch alle anderen Körper, welche das Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff veranlassen, führen das Zerfallen des Wasserstoffsupersulfids in Schwefelwasserstoff und Schwefel herbei, z. B. Kohlenpulver, Platin, Iridium, Gold, Braunstein, Goldoxyd und Silberoxyd, welche letztere, wenn man das Supersulfid darauf tröpfelt, augenblicklich und selbst unter Feuererscheinung zerlegt werden. Wie Wasserstoffsuperoxyd entfärbt das Wasserstoffsupersulfid Indigolösung, aber kräftiger. Tröpfelt man in Wasser, das mit Indigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläut ist und dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, die Lösung eines alkalischen Supersulfurets, so verschwindet die Färbung. Die filtrirte, farblose Flüssigkeit fängt aber bald an sich zu trüben, in Folge der Zersetzung des Wasserstoffsupersulfids und wird entsprechend der Zersetzung wieder blau, wenn das Supersulfid nicht überschüssig vorhanden ist. Ozon und Ozonide bläuen die Flüssigkeit augenblicklich, auch Wasserstoffsuperoxyd unter Mitwirkung von Eisenvitriollösung, ferner die sogenannten erregenden Substanzen, wie Platinmohr, Holzkohle; auch Alkalien, manche Säuren und Metallsalze. Die farblose Flüssigkeit kann als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd und Salpetrigsäure-Salze dienen und hat für letztere den Vorzug vor Jodkaliumkleister, dass die Wirkung nicht beeinträchtigt wird durch Substanzen, welche dessen Wirkung stören, wie Harnsäure (Schönbein)[1].

Bei Gegenwart von Wasser zerfällt das Wasserstoffsupersulfid bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, in höherer Temperatur schneller, in Schwefelwasserstoff und Schwefel. Vollkommen trocken, nämlich über etwas Chlorcalcium, kann es, in einer Glasröhre eingeschmolzen, unverändert erhalten werden (Bunsen[2]). Nicht völlig trocken zersetzt es sich aber in der Röhre in Schwefel, der sich in durchsichtigen Krystallen ausscheidet und in eine farblose Flüssigkeit, welche durch den Druck verdichtetes Schwefelwasserstoffgas ist. Dies Verhalten muss bei der Aufbewahrung des Supersulfids berücksichtigt werden, indem die Gefässe, worin es sich befindet, zersprengt werden können, und giebt ein Mittel ab, das Schwefelwasserstoffgas zu verflüssigen (Seite 607). Von Aether wird das Supersulfid aufgelöst, aber die Lösung setzt bald Krystalle von Schwefel ab. Für sich erhitzt, wird es ebenfalls zerlegt und angezündet verbrennt es mit blauer Schwefelflamme.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCII, S. 145 u. f. — [2]) Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 103.

Verbindungen mit Stickstoff.

Mit Sicherheit ist nur eine Verbindung des Schwefels mit Stickstoff bekannt, nämlich das dem Stickstoffoxyde (NO_2) entsprechende Stickstoffbissulfid: NS_2.

Stickstoffbissulfid (Stickstoffsulfid, Schwefelstickstoff). Formel: NS_2 oder NS. In 100: Stickstoff 30,44, Schwefel 69,56.

Die Verbindung ist zuerst von Soubeiran [1]), indess nicht rein erhalten worden; Fordos und Gélis [2]) lehrten sie in reinem Zustande darzustellen. Sie entsteht bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorschwefel (Chlorid: SCl, und Chlorür: S_2Cl).

Lässt man zu Schwefelchlorid: SCl, Ammoniakgas treten, so bilden sich, nach und nach, sehr verschiedenartige Zersetzungsprodukte und es resultirt schliesslich ein gelbes Pulver, das Soubeiran für eine Verbindung von Schwefelchlorid und Ammoniak nahm und aus welchem er, durch rasches Behandeln mit kaltem Wasser seinen Schwefelstickstoff als Rückstand erhielt. Er gab demselben die Formel: NS_3. Fordos und Gélis fanden nun, dass der Rückstand ein Gemenge des Schwefelstickstoffs: NS_2 mit Schwefel ist. Wird derselbe nämlich wiederholt mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, so entzieht ihm dieser Schwefel und es hinterbleibt eine orangegelbe Substanz, die sich in siedendem Schwefelkohlenstoff löst, mit Zurücklassung von unlöslichem Schwefel; aus der Lösung krystallisirt der Schwefelstickstoff beim Verdunsten in gelben prismatischen Krystallen.

Später fanden es Fordos und Gélis vortheilhafter, das Schwefelchlorid in dem 8- bis 10fachen Volumen Schwefelkohlenstoff zu lösen und in diese Lösung Ammoniakgas zu leiten. Anfangs entstehen reichlich wenig gefärbte Flocken von Chlorammonium und die röthliche Farbe der Lösung wird merklich dunkler, was auf der Bildung einer cochenillrothen Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelstickstoff beruht, die sich bald ausscheidet, aber theilweis gelöst bleibt. Bei fortgesetztem Einleiten des Ammoniakgases wird die rothe Verbindung zersetzt, an ihre Stelle tritt eine braune pulvrige Verbindung, die nach andauernder Einwirkung des Gases ebenfalls Zersetzung erleidet. Wenn das braune Pulver vollständig verschwunden ist, die in der Flüssigkeit schwimmenden Flocken wenig gefärbt erscheinen und die Flüssigkeit eine schöne orangegelbe Färbung zeigt, wird das Einleiten des Gases unterbrochen, weil der jetzt in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelstickstoff bei längerer Einwirkung des Ammoniaks auch wieder zersetzt werden würde. Man filtrirt; das Filtrat enthält nur Schwefel und Schwefelstickstoff; letzterer krystallisirt zuerst aus, da er in Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist als ersterer. Was auf dem Filter bleibt wird wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, um allen Schwefelstickstoff auszuziehen; der Rückstand ist dann nur Chlorammonium. Abgesehen von den entstehenden Zwischenproducten,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 59. — [2]) Ebendas. Bd. LXXVIII, S. 71, Bd. LXXX, S. 260.

lässt sich das Endresultat der Einwirkung des Ammoniaks auf Schwefelchlorid auf folgende Weise veranschaulichen:

$4\,H_3N$ und $3\,SCl$ geben: NS_2 und S und $3\,(H_4NCl)$.

Das Resultat ist dasselbe, wenn, anstatt Schwefelchlorid, Schwefelchlorür: S_2Cl genommen wird, nur wird mehr Schwefel abgeschieden.

Die durchsichtigen orangefarbenen Krystalle des Schwefelstickstoffs sind gerade rhombische Prismen, denen gleich, wie sie der Schwefel beim Schmelzen und Erstarren bildet.

Sie geben ein prächtig goldgelbes Pulver, aber das Pulverisiren muss mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden, da schon ein geringer Stoss mit einem harten Körper hinreicht, eine heftige Detonation herbeizuführen. 5 Centigrammen in einem Achatmörser mit dem Pistill zerdrückt, explodirten mit einem Knalle, ähnlich dem eines Flintenschusses, und Pistill und Mörser wurden zertrümmert. Mit einem glühenden Körper in Berührung gebracht, brennt der Schwefelstickstoff ohne Detonation ab; in einer Glasröhre im Oelbade erhitzt, zersetzt er sich bei ohngefähr 157° unter Detonation in Stickstoff und Schwefel.

Gepulvert hat der Schwefelstickstoff einen schwachen Geruch. Beim Reiben erhält er die Eigenschaft, an Glas und Papier stark anzuhaften. Er bewirkt heftige Entzündung der Schleimhäute. Wasser benetzt ihn kaum und löst ihn nicht auf; Alkohol, Aether, Holzgeist und Terpentinöl lösen kleine Mengen davon auf; das beste Lösungsmittel ist aber der Schwefelkohlenstoff, jedoch wird er in dieser Lösung allmälig zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten finden sich Schwefel, Rhodanwasserstoffsäure und eine gelbe Substanz, ähnlich dem sogenannten Schwefelcyan. Mit Schwefelchlorid bildet er verschiedene Verbindungen.

Bei anhaltender Einwirkung von Wasser wird der Schwefelstickstoff ebenfalls zersetzt; es entstehen unterschwefligsaures und trithionsaures Ammon und Ammoniak wird frei:

$4\,(NS_2)$ und $15\,HO$ geben: AmO, S_2O_2 und $2\,(AmO, S_3O_5)$ und H_3N.

Kali giebt damit, unter Freiwerden von Ammoniak, unterschwefligsaures und schwefligsaures Kali, indem das anfangs entstehende Trithionsäure-Salz dadurch zerlegt wird:

$2\,NS_2$ und $3\,KaO$ und $6\,HO$ geben: KaO, S_2O_2 und $2\,(KaO, SO_2)$ und $2\,H_3N$.

Diese Zersetzungen des Schwefelstickstoffs lassen die Richtigkeit der oben mitgetheilten Formel erkennen, welche durch directe Analysen gefunden wurde.

Farblose Krystalle, die Gregory erhielt und für einen sehr schwefelreichen Schwefelstickstoff nahm, sind nach Fordos und Gélis ein Gemenge von Schwefelstickstoff, Schwefelstickstoff-Chlorschwefel und unlöslichem Schwefel.

Anhang zum Schwefel.

Sulfur praecipitatum; Lac Sulfuris; Schwefelniederschlag, Schwefelmilch. — Unter diesem Namen ist der höchst fein zertheilte Schwefel officinell, wie er aus Lösungen von alkalischen Supersulfureten, auf Zusatz einer Säure, als Niederschlag erhalten wird.

Man kann zur Darstellung des Präparats Kalium-, Natrium- oder Calcium-Supersulfuret benutzen, aber das Calcium-Supersulfuret empfiehlt

sich vor allen durch Billigkeit und wegen der Schönheit und Reinheit, welche das aus ihm erhaltene Präparat besitzt. Da aller Schwefel, welcher über ein Aequivalent in dem Supersulfurete vorkommt, als *Sulfur praecipitatum* erhalten wird, so ist es natürlich am zweckmässigsten, das schwefelreichste Supersulfuret anzuwenden, das ist das Quinquiessulfuret (Pentasulfuret, Fünffach-Schwefelmetall), welches dann bei der Zersetzung durch Säuren 4 Aeq. Schwefel als *Sulfur praecipitatum* liefert.

Man übergiesst, nach Mohr, 1 Thl. möglichst reinen, frisch gebrannten Kalk auf einmal mit 6 Thln. Wasser (wenn die Menge des Kalks nicht gross, nimmt man das Wasser warm), setzt zu der entstandenen Kalkmilch auf einmal $2^1/_3$ Thle. Schwefelblumen und 24 Thle. Wasser und kocht das Ganze, am besten in einem tiefen, gusseisernen Kessel, mindestens eine Stunde lang, nämlich so lange, bis aller Schwefel aufgelöst ist und die Masse eine grünliche Farbe angenommen hat, wobei man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Man lässt dann das Ungelöste in dem bedeckten Kessel selbst sich absetzen, decantirt die Lösung, oder hebt sie mit einem Heber ab, in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder einen grossen Glasballon (Schwefelsäureballon), in welchem sich die trübenden Theile bei Ruhe noch völlig absetzen, kocht den Rückstand nochmals mit 10 Thln. Wasser oder rührt ihn auch nur mit dem Wasser an und vermischt diese zweite, ebenfalls abgegossene oder abgehobene Lösung mit der ersten. Das Abfiltriren der Lösung von dem Rückstande ist eine langwierige und widrige Operation und wird deshalb vermieden. Die Flüssigkeit ist eine Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk, da sich, wie schon früher erläutert (Seite 502), bei dem Kochen von alkalischen Basen mit Schwefel neben Supersulfuret Unterschwefligsäure-Salz bildet: 3 (CaO) und 12 S geben: 2 (CaS_5) und CaO, S_2O_2.

Dass sich auf 1 Aeq. des Unterschwefligsäure-Salzes 2 Aeq. Supersulfuret bilden, hängt davon ab, dass die unterschweflige Säure 2 Aeq. Sauerstoff enthält, dass also zur Entstehung derselben 2 Aeq. Kalk den Sauerstoff hergeben müssen, daher 2 Aeq. Calcium für die Bildung von Supersulfuret frei werden (a. a. O.).

Nach etwa zwölfstündiger Ruhe hebt man die Lösung mittelst des Hebers so weit es angeht völlig klar ab, in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug, oder eine reine, mit Wasser aufgequellte Bütte aus Tannenholz; den kleinen trüben Rest filtrirt man. Hierauf giesst man zu derselben, nach und nach, unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe, mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salzsäure, — die frei ist von Eisenchlorid und arseniger Säure und wenigstens fast frei von Schwefelsäure, — in solcher Menge, dass die Flüssigkeit einen schwachen Stich ins Gelbliche behält, schwach alkalisch bleibt, also geröthetes Lackmuspapier noch bläut und eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von mehr Säure, noch sogleich einen geringen Niederschlag giebt, als Beweis, dass ein kleiner Theil des Supersulfurets unzersetzt geblieben ist. Unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche es nöthig macht, die Operation im Freien auszuführen, oder, noch besser, das Gas von Zeit zu Zeit zu entzünden, um vor der erstickenden Wirkung desselben gesichert zu sein und die Umgebung nicht zu belästigen, scheidet sich das *Sulfur praecipitatum* als zarter, gelblicher Niederschlag aus:

$$CaS_5 \text{ und } HCl \text{ geben: } CaCl \text{ und } HS \text{ und } 4S.$$

Die unvollständige Fällung hat mehrere Zwecke. Es kann sich zunächst bei derselben, weil die Flüssigkeit alkalisch bleibt, kein Wasserstoffsupersulfid bilden — welches, dem Präparate beigemengt, demselben einen widrigen Geruch nach Schwefelwasserstoff ertheilen würde — da dasselbe in alkalischen Flüssigkeiten nicht bestehen kann. Es wird ferner dadurch ein etwaiger Gehalt des Schwefels (event. auch der Salzsäure) an Arsen fern gehalten, da Schwefelarsen in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, aber unlöslich in neutralen und sauren. Es wird endlich das Ablagern des Niederschlags, des *Sulfur praecipitatum*, dadurch sehr befördert.

Nachdem die Fällung auf angegebene Weise bewerkstelligt ist, lässt man den Niederschlag sich absetzen, giesst die darüber stehende Flüssigkeit davon ab und wäscht ihn durch wiederholtes Aufgiessen von Brunnenwasser und Abgiessen aus. Hierauf setzt man Salzsäure hinzu bis sich stark saure Reaction zeigt, lässt diese einige Zeit auf den nassen Brei einwirken und entfernt endlich auch diese wieder durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, zuletzt destillirtem Wasser und Abgiessen. Die Behandlung mit Salzsäure bezweckt die Entfernung des kohlensauren Kalks, der aus dem zum Absüssen benutzten Brunnenwasser in den Niederschlag gekommen sein kann, und man will dadurch auch das Schwefeleisen beseitigen, was sich in dem Niederschlage findet, wenn nicht eisenfreie Salzsäure angewandt wurde [1]).

Nach dem schliesslichen Auswaschen bringt man den Niederschlag auf einen Spitzbeutel zum Abtropfen, bindet den Beutel dann oberhalb des Niederschlags zu, entfernt das Wasser, so weit es geht, erst durch sanftes Drücken mit den Händen, hierauf mittelst einer Presse und trocknet den Niederschlag an der Luft oder in sehr gelinder Wärme (Mohr, Commentar).

Nach der Berechnung müssten $^2/_3$ des angewandten Schwefels als *Sulfur praecipitatum* erhalten werden, also 66 Procent. In der Praxis wird indess nur annähernd diese Menge erhalten. Man muss berücksichtigen, dass die angewandten Schwefelblumen einige Procent Wasser enthalten und dass auch beim Kochen der Kalkmilch mit Schwefel etwas Schwefelwasserstoff weggeht [2]).

Das *Sulfur praecipitatum* muss ein rein gelbliches, höchst zartes Pulver darstellen. Es besteht, wie das Mikroskop zeigt, aus vollkommen runden und gleichsam polirten Kügelchen. — Es darf kaum einen Geruch besitzen, und muss sich im Allgemeinen wie reiner Schwefel verhalten. — Beim Erhitzen giebt es etwas Schwefelwasserstoff aus, nach H. Rose, weil darin stets etwas Wasserstoffsupersulfid vorkommt. — Es muss ohne Rückstand verbrennen (Gyps, erdige Verunreinigungen). — Mit Wasser geschüttelt, darf es an dieses nichts abgeben; das Filtrat darf nicht sauer

[1]) Wenn man, wie es bei analytischen Arbeiten in Laboratorien wohl vorkommt, zu einer sauren Flüssigkeit, welche Spuren von Eisen enthält, gelbes Schwefelammonium (worin Ammoniumsupersulfuret enthalten) hinzufügt, so lässt sich der entstandene, von Schwefeleisen missfarbige Schwefelniederschlag selbst durch grossen Zusatz von Salzsäure nicht rein gelb erhalten. Ich muss daher bezweifeln, dass man das Schwefeleisen aus dem *Sulfur praecipitatum* durch verdünnte Salzsäure vollständig zu entfernen vermag, rathe daher, stets eisenfreie Salzsäure anzuwenden.

[2]) Nach Fordos und Gélis entsteht anfangs Calciumsulfhydrat, allmälig erst bildet sich Supersulfuret, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff (?).

reagiren (Schwefelsäure; unter noch nicht gekannten Verhältnissen erzeugt sich beim Trocknen desselben eine namhafte Menge Schwefelsäure), und darf nicht, oder doch nur äusserst unbedeutend, getrübt werden durch Lösungen von Chlorbarium und salpetersaurem Silberoxyd (Schwefelsäure-Salze, Chloride; von unvollkommenem Aussüssen). — Schwefelkohlenstoff muss es vollständig lösen (Schwefelblumen oder Schwefel aus unterschwefliger Säure, siehe unten). — Mit Wasser gekocht, darf es nicht eine kleistrige Masse geben, welche nach dem Erkalten durch Jodtinctur blau gefärbt wird (Verfälschung mit Stärkemehl). — Auf Arsen ist dasselbe, wie die *Flores Sulfuris*, durch Digestion mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu prüfen (Seite 506).

Bei der Fällung des *Sulfur praecipitatum* ist die Zersetzung des Supersulfurets vollständig erfolgt, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist. Setzt man dann noch mehr Säure hinzu, so wirkt diese nun auf das Unterschwefligsäure-Salz, sie macht unterschweflige Säure frei. Aber die unterschweflige Säure kann, wie wir wissen, nicht längere Zeit im freien Zustande bestehen, sie zerfällt bald in schweflige Säure und Schwefel (S_2O_2 giebt SO_2 und S) und der so ausgeschiedene Schwefel mengt sich dem *Sulfur praecipitatum* bei. In der Flüssigkeit findet sich Schwefelwasserstoff aufgelöst; dieser zersetzt sich mit der schwefligen Säure ebenfalls unter Ausscheidung von Schwefel (Seite 599) und auch dieser Schwefel mengt sich dem Niederschlage bei. Nun hat aber nur der aus alkalischen Flüssigkeiten (aus alkalischen Supersulfureten) sich abscheidende Schwefel die Eigenschaften, welche das *Sulfur praecipitatum* auszeichnen sollen, er ist äusserst zart zertheilt und vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff; der in Folge der Zersetzung der unterschwefligen Säure u. s. w. aus einer sauren Flüssigkeit niederfallende Schwefel ist anfangs zähe, weich, erhärtet erst allmälig, und löst sich nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff.

Würde man die Lösung der Kalkschwefelleber in die verdünnte Säure giessen, so würde natürlich ebenfalls diese Zersetzung des Unterschwefligsäure-Salzes eintreten, man würde aber auch leicht ein durch Wasserstoffsupersulfid verunreinigtes *Sulfur praecipitatum* erhalten.

In früherer Zeit wurde in den Apotheken das *Sulfur praecipitatum*, nach den damaligen Vorschriften der Pharmacopoeen, aus Kaliumsupersulfuret dargestellt. Man löste in siedender, ziemlich concentrirter Kalilauge Schwefel, so lange sich derselbe löste, verdünnte die entstandene Schwefelleberlösung, liess sie sich klären und fällte sie mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man schmolz gleiche Theile gereinigte Pottasche (welche wesentlich kohlensaures Kali enthält) und Schwefel bis zum ruhigen Fliessen, goss die entstandene Schwefelleber aus, löste sie nach dem Erstarren in Wasser und fällte diese Lösung.

Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat unterscheidet sich im Aeusseren wesentlich von dem aus Calciumsupersulfuret bereiteten Präparate; es ist nämlich nicht gelblichweiss, sondern mehr oder weniger schmutzig grauweiss, ja selbst bräunlichweiss [1]). Diese Verschiedenheit des Aeusseren, von der man sich keine Rechenschaft geben konnte, ist

[1]) Fühlt man sich auch versucht, das mittelst Kali dargestellte Präparat etwas gelblich zu nennen, wenn man es für sich betrachtet, so verschwindet doch gleichsam der gelbliche Schein sofort, wenn man das mittelst Kalk erhaltene Präparat daneben legt; jenes erscheint dann widerwärtig schmutzig weiss.

durch das Vorkommen von Schwefelkupfer in dem aus Kaliumsupersulfuret erhaltenen Präparate bedingt. Die Pottasche ist kupferhaltig, der Kupfergehalt geht in die gereinigte Pottasche ein, gelangt auch in die Kalilauge und in die Schwefelleberlösung und beim Neutralisiren dieser mit Säuren fällt Schwefelkupfer mit dem *Sulfur praecipitatum* nieder und ertheilt demselben die unreine Farbe. Eine mittelst sogenanntem reinen kohlensauren Kali (aus Weinstein) dargestellte Schwefelleber liefert ein gelbliches Präparat, dem aus Kalkschwefelleber bereiteten ähnlicher, aber doch nicht so rein von Farbe, da auch dies kohlensaure Kali nicht absolut frei ist von Kupfer. Dasselbe muss ich auch von dem aus oxalsaurem Kali dargestellten kohlensauren Kali sagen und von dem kohlensauren Natron. Ein missfarbiges, aus gewöhnlicher Kalischwefelleber erhaltenes Präparat wird nicht verbessert durch Schmelzen mit reinem kohlensauren Kali und Fällen mit Säure; Chlorwasser macht es aber sofort gelblich und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Kupfer nachweisen, eben so in dem Rückstande, welcher beim Verbrennen bleibt (Otto). Nicht allein also, weil das Kali kostspieliger ist, als der Kalk, sondern auch, weil es ein unreines Präparat liefert, muss es für unseren Zweck verworfen werden [1]).

[1]) Alle die zahlreichen Versuche, welche von mir in Bezug auf unsern Gegenstand ausgeführt worden sind, haben, ohne Ausnahme, das Resultat ergeben, dass Schwefelkupfer die Ursache der Missfärbung des aus Kalischwefelleber erhaltenen *Sulfur praecipitatum* ist. Kupfer findet sich fast überall; will man aber äusserst geringe Mengen dieses Metalls sicher erkennen, so darf man nicht so kleine Mengen der Körper zur Untersuchung nehmen, wie es gewöhnlich geschieht. Uebersättigt man eine Lösung von 4 Unzen Pottasche mit Salzsäure, so wird man schon beim Zugiessen von Schwefelwasserstoffwasser augenblicklich den Kupfergehalt erkennen. Bemerkenswerth ist, dass ein missfarbigeres *Sulfur praecipitatum* resultirt, wenn man sich die Kalischwefelleber durch Schmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel darstellt, als wenn man das kohlensaure Kali durch Kalk ätzend macht und mittelst der Aetzlauge die Schwefelleberlösung bereitet. Es ist dies die Wirkung der Flächenanziehung, welche unlösliche Körper (hier der Kalk und kohlensaure Kalk) auf gelöste Metallverbindungen ausüben. Giebt man zu einer Lösung von Kalkschwefelleber eine Spur Kupfersalz, und fällt man dann mit einer Säure, so erhält man ein Präparat, welches dem aus Kalischwefelleber dargestellten gleicht. Aber man wende ein Minimum des Kupfersalzes an, denn es giebt keine empfindlichere Reaction auf Kupfer, als die Färbung, welche dies Metall dem *Sulfur praecipitatum* ertheilt. — Ich erkannte, beiläufig gesagt, den Kupfergehalt des missfarbigen Präparats zuerst auf folgende Weise. Bei Bearbeitung einer früheren Ausgabe des Lehrbuchs liess ich Versuche anstellen über die Bereitung des *Sulfur praecipitatum* mittelst Kali und Kalk. Die erhaltenen Producte wurden in Pappkästen aufbewahrt. Als ich nach einiger Zeit die Kästen wieder öffnete, erschienen die früher missfarbigen Präparate, aus Kalileber, nicht mehr grauweiss, sondern gelblich, aber es zeigte sich sofort, dass die Farbenveränderung sich nur auf die obere Schicht erstreckte. Natürlich musste ich nun an das Vorhandensein eines oxydirbaren Körpers denken; richtig, beim Uebergiessen mit Chlorwasser wurden die missfarbigen Präparate sämmtlich gelblich und die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen eine blaue Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Frisch gefälltes *Sulfur praecipitatum* löst sich übrigens äusserst leicht in Chlorwasser vollständig, natürlich, indem Schwefelsäure und Salzsäure entstehen. Nach meinem Dafürhalten ist das absolut reine *Sulfur praecipitatum* rein gelb; aus Ammoniumsupersulfuret erhält man es so; die minder rein gelbe Farbe, welche selbst das mit Kalk bereitete Präparat zeigt, kann vielleicht von einer Spur Eisen herrühren, denn giesst man die Kalkschwefelleberlösung in die verdünnte Säure, so wird ebenfalls ein rein schwefelgelbes Präparat erhalten. Ich glaube kaum, dass die Beimengung des Schwefels aus dem Unterschwefligsäure-Salze diesen Unterschied allein hervorbringt. In der sauren Flüssigkeit kann keine Spur Schwefeleisen niederfallen, wohl aber aus der al-

Selen.

Zeichen: Se. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 39,5 oder 493,75. — Wird das Atomgewicht des Schwefels zu 32 genommen, so ist das des Selens auch zu verdoppeln, 79 zu nehmen (Se).

Das Selen gleicht in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten theils dem Schwefel, theils dem Tellur; die drei Elemente bilden eine ausgezeichnete chemische Gruppe, ihre Verbindungen sind analog zusammengesetzt und die entsprechenden krystallisirbaren Verbindungen haben gleiche Krystallform, sind isomorph.

Wie der Schwefel kann das Selen in verschiedenen allotropischen Zuständen (Modificationen) auftreten. Es ist grauschwarz, metallglänzend, sehr spröde, leicht zerreiblich, in dünnen Schichten röthlich durchscheinend, bald krystallisirt oder körnig, bald amorph (glasig), oder es ist dunkelroth, in feiner Zertheilung fast zinnoberroth. Es ist bald löslich in Schwefelkohlenstoff, bald unlöslich darin.

Beim Erhitzen schmilzt das Selen; in höherer Temperatur kommt es zum Sieden und lässt es sich destilliren. Der Siedepunkt liegt, nach Mitscherlich, bei etwa 700° C. Der Dampf ist dunkelgelb und verdichtet sich in engen Gefässen zu metallglänzenden Tropfen; in weiten Gefässen, beim Vermischen mit Luft, zu einem rothen Staube, zu Selenblumen, den Schwefelblumen entsprechend.

Vor dem Löthrohre, auf der Kohle erhitzt, verbrennt das Selen mit schön blauer Flamme zu seleniger Säure: SeO_2, unter Verbreitung des Geruchs nach faulendem Rettig. Dieser Geruch kommt nicht, wie beim brennenden Schwefel, der entstehenden Säure zu, sondern rührt wahrscheinlich von einem gleichzeitig sich bildenden Oxyde her. Sacc schreibt den Geruch einer Wasserstoffverbindung zu. Was von dem Selen beim Erhitzen unverbrannt verdampft, verdichtet sich zu rothem Staube. Aus der Löthrohrflamme gebracht fährt das Selen nicht fort zu brennen.

kalischen, und ist dies Schwefelmetall dem Niederschlage einmal beigemengt, so lässt es sich durch Säuren nicht vollständig entfernen. Wer behauptet, die schmutzig grauweisse Farbe sei dem aus Kalischwefelleber bereiteten *Sulfur praecipitatum* wesentlich angehörig, beleidigt die Natur, tritt dem ästhetischen Sinne der Natur zu nahe. Jedes chemische Präparat hat im Zustande vollkommener Reinheit, das heisst, wenn es frei ist von nicht hineingehörenden Körpern, eine reine, bestimmte schöne Farbe. Unreine Farbe ist ein Zeichen von Unreinheit. Wie äusserst geringe Spuren von fremden Substanzen der Schönheit der Farbe Eintrag thun, vermag der am besten zu erkennen, welcher sich mit der Darstellung von Farben, z. B. mit der Darstellung von Krapplack befasst.

Berzelius entdeckte das Selen im Jahre 1817 in dem Bodensatze (Schlamme) der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm, wo man Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) zur Erzeugung der schwefligen Säure verbrannte. Der Schlamm verbreitete vor dem Löthrohre den Geruch nach faulendem Rettig, was man damals als charakteristisch für Tellur nahm. Die genauere Untersuchung ergab, dass nicht Tellur, sondern ein bis dahin unbekanntes Element in dem Schlamme enthalten war. Berzelius nannte dasselbe, wegen seiner Aehnlichkeit mit Tellur, dessen Name von *tellus*, Erde, abgeleitet ist, und weil es das Tellur begleitet, Selen, von σελήνη, Mond.

Das Selen ist eins der seltensten und deshalb kostbarsten Elemente. Weder frei, noch in einer Verbindung findet es sich in irgend erheblicher Menge an einer Stelle auf der Erde. Der, dem vulkanischen Salmiak von den Liparischen Inseln beigemengte Schwefel, enthält, nach Stromeyer, etwas Selen, ebenso, nach Phipson, der an Schwefelarsen reiche Schwefel der Solfataren Neapels. Am Harze, bei Tilkerode, kommen Selenblei, Selenquecksilber, Selensilber, Selenkupferblei u. s. w. vor, aber meist nur in kleinen Partikeln in die Bergart eingesprengt. Einige von diesen Selenmetallen finden sich auch bei Zorge und Clausthal am Harze, so wie bei Hildburghausen (Thüringen) und bei Skrikerum in Schweden. Alle diese Fundorte sind aber mehr oder weniger erschöpft, ausgebeutet, so dass diese Selenmineralien jetzt zu den Seltenheiten gehören. Selenschwefelquecksilber, das ist Zinnober, in welchem ein Theil des Schwefels durch Selen vertreten wird, ist in Mexico gefunden worden, und dass das Selen das Tellur in seinen Erzen nicht selten, wenn auch nur in geringer Menge, begleitet, wurde schon oben angedeutet.

Das für die Gewinnung des Selens wichtigste Vorkommen desselben ist das Vorkommen in kiesigen Erzen, im Eisenkies (Schwefelkies), Kupferkies, Kupferschiefer, und in der Zinkblende. Diese Erze enthalten äusserst kleine Mengen von Selenmetallen, so kleine, dass sich das Selen durch die Analyse darin nicht nachweisen lässt. Werden diese Erze aber im Ofen geröstet, für den Hüttenprocess oder für die Fabrikation von Schwefelsäure, so geht das Selen mit den flüchtigen Röstproducten weg und verdichtet sich in den Räumen, in welche diese treten. So gelangt das Selen aus Tausenden von Centnern Erz, gleichsam concentrirt, in die Flugstaubkammern und in die Bleikammern. Aus dem Flugstaube der Mansfelder Hütte und aus dem am Boden der Bleikammern der Schwefelsäurefabriken sich ansammelnden Schlamme, wird nun jetzt vorzugsweise das Selen erhalten.

Ehe von der Gewinnung des Selens die Rede sein kann, muss das chemische Verhalten desselben besprochen werden, so weit es dabei in Betracht kommt.

Von Salpetersäure wird das Selen oxydirt, indess nicht, wie der Schwefel, zur höchsten Oxydationsstufe, zur Selensäure: SeO_3, sondern wesentlich nur zu seleniger Säure: SeO_2. Diese Säure ist nicht gasförmig, wie die entsprechende schweflige Säure, sondern starr, krystallisirbar; sie bleibt deshalb beim Verdampfen der Flüssigkeit zurück. Ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure (Salpetersalzsäure) wirkt ebenso auf das Selen.

Wird Selen mit salpetersaurem Kali oder salpetersaurem Natron ge-

schmolzen, so entsteht, unter kräftiger Reaction, selensaures Alkali, wie der Schwefel unter denselben Umständen Schwefelsäure-Salz giebt.

Selensäure-Salze (auch Selensäure) werden durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure zu Selenigsäure-Salzen (seleniger Säure) desoxydirt, unter Entwickelung von Chlor (SeO_3 und HCl geben: SeO_2 und HO und Cl). Man erkennt hieraus, dass die Selensäure das dritte Atom Sauerstoff weniger fest gebunden enthält, als die Schwefelsäure, denn diese bleibt unter denselben Verhältnissen unverändert.

Aus der Lösung der selenigen Säure und der angesäuerten Lösung der Salze derselben wird durch schweflige Säure Selen gefällt, indem diese Säure der selenigen Säure allen Sauerstoff entzieht, zu Schwefelsäure wird (SeO_2 und $2\,SO_2$ geben: Se und $2\,SO_3$). Dies ist ein bequemer Weg zur Abscheidung des Selens. Geschieht die Fällung in der Kälte, so scheidet sich das Selen in voluminösen, dunkelrothen Flocken aus; geschieht sie in der Wärme, so tritt das Selen schwarz und dicht auf. Ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure befördert sehr die Ausscheidung.

Schwefelwasserstoff wirkt ebenfalls desoxydirend, reducirend, auf selenige Säure, er bringt in Lösungen derselben einen gelben Niederschlag hervor, der ein Gemenge von Selen und Schwefel ist. Mit dem Selen der Säure scheidet sich nämlich zugleich der Schwefel des Schwefelwasserstoffs aus (SeO_2 und 2 HS geben: 2 HO und Se und 2 S). Man hielt den Niederschlag früher für eine Verbindung von Selen und Schwefel (siehe Schwefelselen).

Aus Lösungen der selenigen Säure, welche mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark sauer gemacht sind, wird das Selen durch positive Metalle, wie Zink und Eisen, ja selbst durch Kupfer gefällt, was später noch besprochen werden soll.

Erhitzt man ein Selenigsäure-Salz, gemengt mit Salmiak, so zerfällt das durch Wechselzersetzung entstandene selenigsaure Ammon in Wasser, Ammoniak, Stickstoff und Selen. 3 Aeq. Wasserstoff des Ammons wirken nämlich desoxydirend auf die selenige Säure; $3\,(H_4\,NO, SeO_2)$ geben: 9 HO und H_3N und 2 N und 3 Se). In gleicher Weise verhalten sich Selensäure-Salze; H_4NO, SeO_3 giebt 4 HO und N und Se.

Von concentrirter Kalilauge (alkalischen Laugen überhaupt) wird das Selen gelöst, wie der Schwefel, es entsteht Selenkalium neben selenigsaurem Kali, nicht unterselenigsaures Kali. Aus der dunkelrothen Lösung (Selenleberlösung) scheidet sich beim Stehen an der Luft, an der Oberfläche, das Selen als eine metallglänzende Haut von kleinen Krystallen aus. Das Kalium des Selenkaliums wird nämlich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Aus der zurückbleibenden farblosen alkalischen Lösung, welche selenigsaures Kali enthält, kann man das Selen durch schweflige Säure und Schwefelsäure fällen. Säuren fällen aus der Selenleberlösung sogleich alles Selen, sowohl das des Selenkaliums als auch das des selenigsauren Kalis, und zwar ohne Entwickelung von Selenwasserstoff, weil dieser sich mit der selenigen Säure zersetzt (2 HSe und SO_2 geben 2 HO und 3 Se). Man erkennt, dass das Selen in allen diesen Fällen sich anders verhält als Schwefel. Das Schwefelkalium einer Schwefelleberlösung wird bekanntlich an der Luft zu unterschwefligsaurem Kali, eventuell unter Ausscheidung von Schwefel (S. 587) und Säuren scheiden aus der Lösung Schwefel ab, unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff (Seite 624).

Wird Selen mit kohlensaurem Kali geschmolzen, so entsteht ebenfalls Selenleber, wie der Schwefel unter denselben Umständen Schwefelleber giebt. Setzt man bei dem Schmelzen Kohle zu, so kann sich nicht selenigsaures Kali bilden, oder dies wird durch die Kohle zu Selenkalium desoxydirt. Die Lösung der Schmelze enthält daher nur Selenkalium, es scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft das Selen aus.

Eine kochende Lösung von neutralem schwefligsauren Natron löst das Selen auf, indem das Natronsalz einer, der unterschwefligen Säure entsprechenden, selenunterschwefligen Säure entsteht (siehe Selenthionsäuren). Säuren fällen aus der Lösung das Selen, in der Kälte in rothen Flocken, sie machen nämlich die selenunterschweflige Säure frei und diese zersetzt sich sofort unter Ausscheidung des Selens. Schwefel wird unter gleichen Umständen von schwefligsaurem Natron gelöst, indem unterschwefligsaures Natron entsteht (Seite 586); Säuren machen aus der Lösung unterschweflige Säure frei und diese zerfällt in Schwefel und schweflige Säure (a. a. O.).

Cyankaliumlösung löst Selen auf, namentlich wenn dies fein zertheilt ist und beim Erhitzen. Es entsteht das, dem Sulfocyankalium (Schwefelcyankalium, Rhodankalium) entsprechende Selenocyankalium. Säuren scheiden aus der Lösung das Selen ab, in der Kälte in rothen Flocken; die dadurch abgeschiedene Selenocyanwasserstoffsäure zerfällt nämlich sogleich. Schwefel wird von Cyankaliumlösung gelöst, indem Sulfocyankalium (Rhodankalium) entsteht, auf Zusatz von Säuren erfolgt keine Ausscheidung von Schwefel, weil die Sulfocyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure) unzersetzt bleibt.

Man erkennt, dass das Selen in vieler Hinsicht dem Schwefel gleicht, dass aber seine Verbindungen weit weniger beständig sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen. Das Gefälltwerden durch manche Metalle reiht das Selen diesen an.

Concentrirte Schwefelsäure löst Selen auf und färbt sich grünlich; beim Verdünnen der Säure mit Wasser scheidet sich das Selen vollständig wieder aus. Von Wasser wird das Selen nicht gelöst, ebenso wirken Alkohol und Aether nicht bemerkbar lösend.

Wie oben gesagt, sind der Schlamm aus der Vorkammer der Schwefelsäurefabriken (Seite 547) und der Flugstaub der Mansfelder Hüttenwerke jetzt vorzugsweise die Materialien zur Gewinnung des Selens. Der Schlamm der Bleikammern besteht aus dem beim Rösten (Verbrennen) der Erze mechanisch übergerissenem Erzstaube, den verflüchtigten, leicht verdichtbaren Stoffen, und den durch Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelsäure auf diese entstandenen Producten, Alles durchdrungen von Schwefelsäure. Er enthält gewöhnlich Schwefel, Selen, Quecksilber, arsenige Säure, Antimonoxyd und Schwefelsäure-Salze von Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd. Wit Wasser ausgelaugt, zur Entfernung der Säuren und löslichen Salze hinterlässt es einen Rückstand, der je nach dem Gehalte an Selen mehr oder weniger röthlich ist. In diesem Zustande wird er verarbeitet. Dass das Selen im freien Zustande darin vorkommt, hat begreiflich darin seinen Grund, dass die beim Rösten entstehende schweflige Säure desoxydirend auf die gleichzeitig sich bildende selenige Säure einwirkt. Der Selengehalt ist sehr verschieden. In dem Schlamme der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte kommen nur ein paar Procent vor, in anderen sind bis 10 Pro-

cent gefunden worden; besonders reichhaltig soll der Schlamm der Fabrik von Fikentscher in Zwickau sein; die Fabrik röstet eine schwarze Blende.

Beim Rösten des Kupfersteins, Rohsteins und Spursteins, auf dem Mansfelder Hüttenwerke setzt sich in dem über 100 Fuss hohen Schornsteine, in welchen sieben Röstöfen münden, Flugstaub ab, der zum grössten Theil auf die Sohle des Schornsteins niederfällt. Meist werden die Oefen alljährlich kalt gelegt und dann einige Centner Flugstaub aus dem Schornsteine ausgeräumt. Dieser ist eine schwarze feuchte Masse, woraus Schwefelsäure, Schwefelsäure-Salze von Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Thonerde durch Wasser ausgezogen werden mit Zurücklassung eines mit erdigen Substanzen gemengten Russes, in welchem sich Selen in bedeutender Menge findet. Der Flugstaub, welchen Böttger in Eisleben zuerst als selenhaltig erkannte, enthält nämlich, nach Kemper [1]), 9 Procent Selen. Das Selen kommt auch hier, wie im Selenschlamme, in freiem Zustande vor und aus demselben Grunde.

Zur Verarbeitung des Selenschlamms und des Flugstaubes können sehr verschiedene Wege eingeschlagen werden; sie gründen sich alle auf das oben beschriebene Verhalten des Selens. Aus dem Selenschlamme von der Okerhütte habe ich das Selen auf folgende Weise erhalten. Der ausgelaugte Schlamm wurde mit Salpetersäure, unter Zusatz von Salzsäure, digerirt, der breiigen Masse Schwefelsäure zugegeben und sie eingedampft bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Salzsäure. Zu der, durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Lösung wurde vorsichtig, nach und nach, schwefligsaures Ammon gegeben; es entstand anfangs ein weisser, dann röthlicher Niederschlag, der Quecksilber, Selen und Chlor enthielt (Quecksilberchloroseleniet) und der durch Filtriren getrennt wurde. Aus dem Filtrate fiel dann auf ferneren Zusatz von schwefligsaurem Ammon und Schwefelsäure das Selen nieder. Selbstverständlich können anstatt des schwefligsauren Ammons auch schwefligsaures Natron oder schweflige Säure angewandt werden. Der röthliche quecksilberhaltige Niederschlag wird am besten mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit verdampft, der Rückstand mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Salpeter geschmolzen, wobei das Quecksilber weggeht, die Schmelze anhaltend mit Salzsäure gekocht, um die Salpetersäure zu beseitigen und die Selensäure zu seleniger Säure zu desoxydiren, und aus der Lösung dann das Selen durch schweflige Säure, oder Schwefligsäure-Salze und Schwefelsäure gefällt. Schmilzt man den quecksilberhaltigen Niederschlag unmittelbar mit Salpeter, so verdampft viel davon ehe dieser einwirkt.

Liebe [2]) zieht die Masse, welche durch Aufschliessen des Selenschlamms mit Salpeter-Salzsäure, und Verjagen dieser Säuren durch Eindampfen mit Schwefelsäure erhalten wird, mit Wasser aus, neutralisirt den Auszug mit kohlensaurem Natron, giebt einen kleinen Ueberschuss von diesem zu, filtrirt, dampft die Flüssigkeit zur Trockne, wäscht das zurückbleibende Salzpulver mit dem gleichen Gewichte Salmiak und röstet es in einer Porzellanschale, bis die Masse braun geworden und laugt sie dann mit Wasser aus. Selen bleibt zurück. Das Verfahren gründet sich, wie man erkennt, auf die zersetzende Wirkung, welche Salmiak auf Selenigsäure-Salze ausübt (siehe oben).

[1]) Chem. Centralblatt 1860, S. 351. — [2]) Chem. Centralblatt 1860, S. 367.

Wöhler mengt den ausgewaschenen und getrockneten Schlamm mit Salpeter und kohlensaurem Kali, trägt das Gemenge, in kleinen Portionen, in einen glühenden Tiegel, zieht die Masse mit Wasser aus, giebt zu dem Auszuge, welcher das Selen als Selensäure-Salz enthält, Salzsäure, dampft ein, um die Selensäure zu seleniger Säure zu desoxydiren, sättigt die Lösung des Rückstandes mit Schwefligsäuregas und erhitzt sie, wo sich das Selen abscheidet. Die Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefligsäuregas wird wiederholt, so lange dieselbe noch Selen giebt. Ich will bemerken, dass die Desoxydation der Selensäure zu seleniger Säure, durch Salzsäure, nicht leicht erfolgt.

Kocht man den Selenschlamm mit Kalilauge, so resultirt eine Lösung von Selenkalium, Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali, aus welcher sich, wenn man sie in flachen Gefässen der Luft aussetzt, das Selen an der Oberfläche abscheidet. Man zerstört die Selenhaut oder Selenrinde öfters, um den Zutritt der Luft zu der Flüssigkeit zu erleichtern. Das Verfahren gründet sich darauf, dass nicht selenigsaures Kali gebildet wird, wenn Selen und Schwefel gleichzeitig auf Kalilauge einwirken, sondern dass der Sauerstoff von dem Kali, dessen Kalium zur Bildung von Selenkalium verwandt wird, nicht an Selen, sondern an den Schwefel tritt. Sollte der Schlamm nicht Schwefel genug enthalten, so würde man etwas Schwefel zusetzen müssen. Beiläufig gesagt, lässt sich auf diese Weise das Selen aus selenhaltigem Schwefel gewinnen.

Nachdem man die Wirkung des schwefligsauren Natron auf Selen kennen gelernt hat, dürfte dessen Anwendung zur Gewinnung des Selens vorzugsweise zu empfehlen sein. Man kocht den ausgewaschenen Schlamm mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsauren Natron, bis derselbe schwarz geworden, filtrirt durch ein doppeltes Filter und lässt die ablaufende Flüssigkeit in ein Gefäss fliessen, worin sich verdünnte Salzsäure befindet. Das Selen scheidet sich sogleich aus (Böttger [1]).

Zur Gewinnung des Selens aus dem ausgelaugten Mansfelder Flugstaube können begreiflich alle die vorstehenden Wege ebenfalls eingeschlagen werden und die Arbeit ist bequemer, weil man es mit einem weit reichhaltigeren Material zu thun hat. Es giebt aber auch noch Wege, die für die Verarbeitung des Schlamms, wegen der Menge des unnützen Ballastes, nicht gangbar sind. Man kann z. B. den Flugstaub mit verkohltem Weinstein (einem innigen Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle) mengen, etwa dem doppelten Gewichte, das Gemenge, mit Kohlenpulver bedeckt, schmelzen oder glühen, die erkaltete Masse schnell zerreiben, in einem Filter mit ausgekochtem siedenden Wasser auslaugen, mit der Vorsicht, dass sie immer von dem Wasser bedeckt ist, und die ablaufende Lösung von Selenkalium in flachen Schalen der Luft aussetzen, wo sich das Selen ausscheidet (siehe oben).

Auch durch Digestion mit Cyankaliumlösung wird dem Flugstaube das Selen entzogen und aus dem Auszuge durch Säuren gefällt, indess hat wohl das Cyankalium keinen Vorzug vor dem billigeren schwefligsauren Natron. Das ausgeschiedene Selen ist von prächtig rother Farbe. Löst das Cyankalium, neben Selen, Erzmetalle, z. B. Kupfer, so werden diese mit dem Selen (als Selenmetalle) gefällt. Dies ist überhaupt bei der Fäl-

[1]) Dingler's Polyt. Journal Bd. CLXXVI, S. 405.

lung des Selens, auch durch schweflige Säure zu berücksichtigen, die zu fällenden Flüssigkeiten dürfen nicht Erzmetalle enthalten.

Aus Selenmineralien scheidet man das Selen ab, nachdem man dieselben, gepulvert, mit verdünnter Salzsäure behandelt hat, um den sie begleitenden kohlensauren Kalk u. s. w. zu entfernen, — indem man sie mit dem gleichen Gewichte verkohlten Weinsteins glüht und indem man dann mit der geglühten Masse wie oben gelehrt verfährt, oder indem man die gepulverten Mineralien, mit dem gleichen Gewichte Salpeter gemengt, in einen glühenden Tiegel einträgt, die Schmelze mit Wasser auslaugt und die Lösung weiter behandelt, wie oben gesagt.

Um die letzten Antheile von fremden Körpern, welche dem auf die eine oder andere Weise erhaltenen Selen noch beigemengt sein können, zu entfernen, verwandelt man dasselbe durch Salpetersäure in selenige Säure, sublimirt diese und scheidet daraus nochmals das Selen durch schweflige Säure ab. Oder man schmilzt das Selen mit reinem verkohlten Weinstein, zieht die Schmelze mit Wasser aus und lässt es aus der Lauge, durch Stehen an der Luft sich ausscheiden. Am sichersten wird es vollkommen rein zu erhalten sein, wenn man die, mittelst Salpetersäure aus dem Selen bereitete selenige Säure mit salpetersaurem Natron schmilzt, die Schmelze in Wasser löst, aus der Lösung selensaures Natron krystallisiren lässt, dies durch Umkrystallisiren reinigt und aus demselben das Selen abscheidet, entweder durch Erhitzen mit Salmiak, oder indem man das Salz mit Salzsäure anhaltend genug kocht und dann das Selen durch schweflige Säure fällt.

Wie schon oben gesagt, kann das Selen in verschiedenen allotropischen Zuständen (Modificationen) auftreten. Da sich die Angaben der verschiedenen Chemiker über diese Modificationen noch nicht zu einem Ganzen vereinigen lassen, so bin ich genöthigt, dieselben einzeln mitzutheilen.

Wird das Selen aus einer Lösung von seleniger Säure durch schweflige Säure in der Kälte gefällt, so scheidet es sich in scharlachrothen Flocken aus und die Glaswand erhält, bei langsamer Ausscheidung, einen goldglänzenden Ueberzug. Gleich schön roth fällt das Selen nieder, wenn es aus einer durch schwefligsaures Natron oder Cyankalium bewerkstelligten Lösung, mittelst einer Säure abgeschieden wird.

Trocknet man den rothen hydratischen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur, oder in nur gelinder Wärme, so giebt er ein dunkelrothes (bräunlichrothes) Pulver. Erhitzt man aber den Niederschlag, während er noch ganz hydratisch, ganz nass ist, auf ohngefähr 80° C., so wird das Wasser gleichsam ausgestossen und der Niederschlag geht zu einer dunkel eisengrauen Masse von verhältnissmässig sehr geringem Volumen zusammen (Otto). Auch beim Erhitzen in der Flüssigkeit sinkt der rothe voluminöse Niederschlag zu einem schweren schwarzen Pulver zusammen. Schaffgotsch [1]) fand das specif. Gewicht des rothen Niederschlags 4,259, das des schwarz gewordenen 4,265, also eben so gross.

Erhitzt man das gefällte Selen trocken, so zeigt sich zuerst, unter geringem Aufblähen und unter Erweichung, eine Farbenveränderung,

[1]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 66. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 247. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 308.

dann schmilzt es zu einer dunkelbleigrauen, zähflüssigen Masse, die auf Glas oder Porzellan ausgegossen, eine metallglänzende, spiegelnde Fläche giebt. Auf dem Bruche erscheint es nach sehr raschem Erkalten glasig (amorph), bei langsamem Erkalten körnig (krystallinisch). In jenem Zustande ist das specif. Gewicht 4,282, also gleich dem des gefällten Selens, in diesem ist es 4,801 bei 20° C. (Schaffgotsch). Nach Hittorf[1]) haben die kleinen metallglänzenden Selenkrystalle, welche sich aus der Lösung von Selenkalium an der Luft ausscheiden, das specif. Gewicht 4,808 bei 15° C.

Das langsam erkaltete körnige Selen schmilzt nach Hittorf bei 217° C., ohne vorher zu erweichen. Beim Abkühlen durchläuft das geschmolzene Selen alle Grade der Weichheit und erhärtet allmälig unterhalb 50° C. als amorphes Selen. Dabei zeigt ein eingetauchtes Thermometer nirgends einen Stillstand; die latente Schmelzwärme des Selens wird also nicht abgegeben.

Das amorphe Selen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustande, es wird aber zu krystallinischem, wenn man es einige Zeit lang auf 80° bis 217° C. erhitzt, am schnellsten bei 125° bis 180° C. Dabei findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt, so dass also das amorphe Selen weit mehr Wärme latent enthält, als das krystallinische. Bei einer Masse von 20 Grm. Selen, die auf 125° C. erhitzt wurde, stieg die Temperatur rasch um 40° bis 50° C., in einem anderen Falle sogar um 85° C. Das rothe, gefällte Selen, erwies sich auch auf diese Weise als amorphes (Hittorf).

Das amorphe Selen ist ein Nichtleiter der Elektricität; das körnige leitet die Elektricität und sein Leitungsvermögen nimmt mit der Temperatur rasch zu (Hittorf).

An Hittorf's Versuche schliessen sich Versuche von Regnault[2]) an. Regnault unterscheidet eine glasige und eine metallische Modification des Selens. Wenn man, nach ihm, Selen schmilzt, bis es vollkommen flüssig geworden ist, und dann ausgiesst, so erstarrt es zu einer schwarzen glänzenden Masse, deren Bruch vollkommen glasig erscheint, und nichts von metallischem Ansehen zeigt. In sehr dünnen Splittern ist dieses Selen rubinroth durchscheinend; sein Pulver ist grau, nur auf Papier zerrieben zeigt es sich roth. Selbst bei langsamer Abkühlung hat Regnault das Selen stets so erhalten.

Erhitzt man das glasige Selen sehr langsam, so erhebt sich, sobald das Thermometer 96° bis 97° zeigt, die Temperatur plötzlich sehr schnell und steigt in wenigen Minuten auf 200° bis 230°. Dann zeigt sich die Beschaffenheit des Selens ganz geändert. Seine Oberfläche ist bläulichgrau und entschieden metallglänzend; sein Bruch ist nicht mehr glasig, sondern feinkörnig metallisch, ganz dem des grauen Gusseisen gleich. Es streckt sich unter dem Hammer bemerkbar ehe es zerbricht und der Hammereindruck hat Metallglanz. Auch die Feile giebt eine Fläche von Metalllustre. Es ist in diesem Zustande ein besserer Wärmeleiter als im glasigen Zustande.

Wird Selen bei einer Temperatur von über 300° geschmolzen und in

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, S. 214. — Jahresber. 1851, S. 318. — [2]) Ann. de chim. et de phys. T. XLVI, p. 281. — Jahresbericht 1856, S. 44 (kurzer Auszug).

sehr kaltes Wasser gegossen, so erhärtet es zu Fäden von glasigem Bruche. Ebenso resultirt es glasig, wenn es langsam an der Luft erkaltet.

Das glasige Selen verliert durch Zerreiben die glasige Beschaffenheit nicht, das Pulver zeigt beim Erhitzen auf 97° C. die oben erwähnte plötzliche Wärmeentwickelung, eben so das rothe gefällte Selen.

Man erkennt, dass diese Resultate von Regnault's Versuchen ganz mit denen von Hittorf's weit älteren Versuchen übereinstimmen, aber nicht im Einklange stehen mit den früheren Angaben, dass das Selen nur bei raschem Erkalten glasig werde, bei langsamem körnig.

Die specifische Wärme des Selens wurde von Regnault, bei gewöhnlicher Temperatur, für die glasige Modification 0,07468, für die metallische 0,07446 gefunden, also bei beiden Modificationen gleich.

Nach Regnault zeigt das Selen keinen bestimmten Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt; es erweicht allmälig beim Erhitzen und wird erst über 250° C. vollkommen flüssig (vergl. oben Hittorf). Regnault fand, wie Hittorf, beim Abkühlen keinen Punkt, wo das Thermometer nicht regelmässig gefallen wäre.

Sehr werthvolle Versuche über die Zustände des Selens sind auch von Mitscherlich[1]) angestellt worden und zwar vor Regnault's Versuchen. Die Krystalle von Selen, welche sich aus einer Lösung von Selenkalium (oder Selennatrium) an der Luft ausscheiden, sind so klein, dass sie sich nicht bestimmen lassen. Mitscherlich bekam von Trommsdorf kleine Selenkrystalle, die aus einer Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff erhalten waren, dies veranlasste ihn den Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel zu versuchen. 1000 Theile Schwefelkohlenstoff lösen bei seinem Siedepunkte (46,6° C.) 1 Theil des rothen gefällten Selens, bei 0° nur $^1/_6$ Theil. Das Selen scheidet sich beim Erkalten theils in dünnen durchscheinenden, rothen, stark glänzenden Blättchen, theils in Körnern aus, die so intensiv gefärbt sind, dass sie undurchsichtig, fast schwarz erscheinen; dünne Splitter zeigen indess die Farbe und Durchsichtigkeit der Blättchen. Die grössten Krystalle (1 Mm.) resultirten, wenn Schwefelkohlenstoff mit Selen in einem starken zugeschmolzenen Kolben (oder Glasröhre) eingeschlossen, längere Zeit hindurch abwechselnd einer Temperatur, die etwas niedriger war, als die des kochenden Wassers, und der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt wurden. Die Hauptform ist ein schiefes rhombisches Prisma oder ein schiefes rhombisches Octaëder.

Die Krystalle lösen sich leicht wieder in kochendem Schwefelkohlenstoff, welcher davon roth gefärbt erscheint. (Ich habe die Lösung stets gelb gefunden. O.). Mit Wasser gekocht also bei 100° verlieren sie die Löslichkeit nicht und behalten sie auch ihre Farbe; aber allmälig stärker erhitzt, etwa bis 110° C., werden sie fast schwarz und nun sind sie vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Schmilzt man die veränderten Krystalle und lässt das Geschmolzene rasch erkalten, so löst es sich nun wieder vollständig in Schwefelkohlenstoff.

Das specifische Gewicht der Krystalle fand Mitscherlich 4,45 bis 4,51; nach dem Erhitzen bis zur Umänderung 4,7. Das specifische Gewicht des aus Selennatriumlösung krystallisirten Selens wurde 4,76 bis 4,788 gefunden bei 15° C.

[1]) Verhandlungen der Berlin. Akademie. 1854. S. 409. — Jahresber. 1855. S. 314.

Erhitzt man das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen rasch, indem man es in einen kleinen Porzellantiegel schüttet und diesen in ein bis 200° C. erwärmtes Luftbad hängt, so schmelzen die Krystalle und geben beim raschen Erkalten eine glasige Masse; das krystallinisch körnige und das aus Selennatrium krystallisirte verändern sich nicht, wenn sie auf gleiche Weise erhitzt werden.

Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen hat eine viel dunklere Farbe als das lösliche, selbst wenn es zu ziemlich feinem Pulver zerrieben ist, oder im Striche auf unglasirtem Porzellan; das ganz feine Pulver, z. B. ein Strich auf Pergament, ist aber von beiden Arten ganz gleich von Farbe.

Rothes gefälltes Selen ändert sich unter Schwefelkohlenstoff in mehreren Wochen in krystallinisches Selen, das aber vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff ist. Glasiges Selen bleibt unter gleichen Umständen unverändert.

Es ergiebt sich aus Vorstehendem, dass wie beim Schwefel, so auch beim Selen, eine in Schwefelkohlenstoff lösliche und eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification existiren. Zu der letzteren gehört das krystallisirte Selen aus Selenkaliumlösung und das körnig krystallinische Selen, das metallische, nach Regnault. Das erstere, lösliche, kann amorph als Pulver oder glasige Masse und in Krystallen (aus Schwefelkohlenstoff) erhalten werden.

Berthelot unterscheidet beim Selen, wie beim Schwefel, ein positives und ein negatives Selen (Seite 497). Das durch Elektrolyse des Selenwasserstoffs (H Se) am positiven Pole abgeschiedene Selen ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, ist negatives Selen; das aus seleniger Säure (SeO_2) am negativen Pole abgeschiedene also positive Selen ist zum grössten Theile löslich in Schwefelkohlenstoff. Das gelöste Selen wird, nach ihm, unlöslich beim Verdampfen der Lösung.

Der chemische Charakter des Selens ist der des Schwefels; was Seite 500 über das Verhalten des Schwefels gegen andere Elemente gesagt ist, gilt wesentlich auch für Selen. Es wird als Amphigen betrachtet, das heisst, man theilt die Verbindungen, in denen es den negativen Bestandtheil ausmacht, in denen es der Vertreter von Schwefel und Sauerstoff ist, in solche, welche die Rolle von Basen spielen (Selenobasen, Seleniete) und solche, welche sich mit diesen verbinden, also als Säuren erscheinen (Selenosäuren, Selenide). Aus der Vereinigung der Selenobasen mit den Selenosäuren entstehen die Selenosalze, von denen aber so gut wie nichts bekannt ist.

Es ist schon im Eingange zu Selen gesagt worden, dass Selen, Schwefel und Tellur eine ausgezeichnete chemische Gruppe bilden. Die drei Elemente verbinden sich in denselben Atomverhältnissen mit anderen Elementen (die Verbindungsreihen sind aber durchaus nicht gleich vollständig), ihre Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung haben gleichen chemischen Charakter und, wenn sie krystallisiren, gleiche Krystallform, sind isomorph. Schwefelsaures Kali: KaO, SO_3 und selensaures Kali: KaO, SeO_3, zwei Salze von ganz entsprechender Zusammensetzung, lassen sich wegen völliger Gleichheit der Gestalt nicht im Aeusseren von einander unterscheiden. Aus einer gemischten Lösung beider Salze krystallisiren sie nicht gesondert heraus, sondern in die Masse

eines Krystalls gehen beide Salze ein, und zwar in den verschiedensten Verhältnissen. Dies ist das Charakteristische für Körper, welche man isomorphe nennt. Was ist nun die Ursache der Isomorphie? Die Formeln für die beiden Salze unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass in der einen Se da steht, wo in der anderen S steht; es können also 39,5 Selen und 16 Schwefel einander vertreten, ohne dass die Krystallform der Salze eine Aenderung erleidet. Wenn aber in einem Krystalle 16 Gewichtstheile Schwefel durch 39,5 Gewichtstheile Selen vertretbar sind, ohne dass die Form des Krystalls verändert wird, so müssen begreiflich 16 Gewichtstheile Schwefel und 39,5 Gewichtstheile Selen denselben Raum erfüllen. So ist es nun in der That. Das specifische Gewicht des Schwefels ist 2,0; 16 Grm Schwefel (1 Atom in Grammen) sind daher 8 CC. $\left(\frac{16}{2} = 8\right)$; das specifische Gewicht des Selens ist: 4,81; 39,5 Grm. Selen (1 Atom) sind daher ebenfalls 8 CC. $\left(\frac{39,5}{4,81} = 8\right)$. Der Raum, welchen die Atome der beiden Elemente in starrem Zustande erfüllen, ist also wirklich gleich gross; das Atomvolumen der beiden Elemente in starrem Zustande ist gleich gross. Es kann daher ein Austausch von Selen und Schwefel in den beiden Salzen, und in jeder krystallisirten Verbindung beider Elemente stattfinden, ohne dass die Form verändert wird, es ist, als wenn aus einem Gebäude ein Stein herausgenommen und durch einen andern, zwar ganz verschiedenartigen, aber von gleicher Grösse, ersetzt wird. Es war Kopp, welcher zuerst erkannte, dass im Allgemeinen die Atome isomorpher Körper gleichen Raum erfüllen. — Man kann also annehmen, dass die Isomorphie der Schwefel- und Selen-Verbindungen durch Isomorphie der beiden Elemente bedingt ist.

Kein Chemiker zweifelt daran, dass der Schwefel einen Gegensatz zu den Metallen darstelle, also den Nichtmetallen angehöre. Berzelius der Entdecker des Selens, zählte dies Element aber den Metallen zu, brachte es neben Tellur und zwar vorzüglich wegen der Eigenschaft, aus Lösungen der selenigen Säure durch Zink, Eisen, ja selbst Kupfer abgeschieden und durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden. Fischer[1]) macht indess darauf aufmerksam, dass das Abgeschiedenwerden des Selens durch Metalle, aus Lösungen, nicht auf demselben Grunde beruht, wie das Gefälltwerden der Metalle durch andere, oxydirbarere, positivere Metalle, sondern dass es in dem Vereinigungsstreben, einerseits der Metalle und dem Selen, andererseits der Oxyde und der selenigen Säure begründet ist, dass gleichzeitig ein Selenmetall und ein Selenigsäure-Salze entsteht, nur beim Vorhandensein einer stärkeren Säure die Fällung des Selens vollständig erfolgt. Ferner fand Rose, dass der durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung der selenigen Säure gefällte Niederschlag nicht Schwefelselen ist, wie es Berzelius glaubte, sondern dass er aus einem Gemenge von Selen und Schwefel besteht, dass also der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs nur desoxydirend auf die selenige Säure wirkt. Ganz allgemein wird deshalb jetzt das Selen neben den Schwefel gestellt. Der Schwefel ist ein vollkommener Nichtleiter der Elektricität, er wird gerieben attractorisch;

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 415.

nach v. Bonsdorff leitet auch das Selen die Elektricität nicht und wird in trockner Luft gerieben ebenfalls attractorisch. Aber Hittorf fand, dass Selen im krystallisirten Zustande die Elektricität leite und um so besser, je höher die Temperatur (Seite 636). Dadurch schliesst sich das Selen an das Tellur an, das ebenfalls die Elektricität leitet, wenn auch in geringem Maasse. Hieraus ergiebt sich, dass, wenn man die Elemente nach ihrem Leitungsvermögen für Elektricität in Nichtmetalle und Metalle theilt, Elemente von entschieden ähnlichem chemischen Charakter von einander getrennt werden, dass also diese Eintheilung, vom chemischen Gesichtspunkte betrachtet, nichts werth ist und auch nicht streng eingehalten wird. Ueberdies zeigt sich, dass manche Elemente in der einen Modification Nichtleiter der Elektricität, in der anderen Leiter der Elektricität sind, so namentlich beim Kohlenstoff. Um daher Schwefel, Selen und Tellur, einander chemisch sehr ähnliche Elemente, nicht von einander zu trennen, stellen jetzt viele Chemiker das Tellur in die Classe der Nichtmetalle, neben Selen.

Mit der Ermittlung des Atomgewichts (Aequivalents) des Selens haben sich verschiedene Chemiker beschäftigt, die Versuche haben indess ein sehr übereinstimmendes Resultat nicht ergeben. Berzelius kam durch die Analyse des Chlorselens: $SeCl_2$ zu den Zahlen 496,8 (39,74) und 495,8 (39,66) wenn Cl = 443,75 und Ag = 1350. — Sacc [1]) bestimmte für den Zweck die Menge des Selens in der selenigen Säure und die Menge des Baryts im selenigsauren Baryt. 8,6897 Grm. selenige Säure gaben 6,1805 Selen; es bleiben also für Sauerstoff 2,5092 Grm. Da die selenige Säure sicher der schwefligen Säure entspricht, das heisst, auf 1 Atom Selen 2 At. Sauerstoff enthält (SeO_2), so berechnet sich aus der gefundenen Zusammensetzung der selenigen Säure das Atomgewicht des Selens zu 39,4 (2,5092 : 6,1805 = 16 : 39,4). Die Analyse des selenigsauren Baryts ergab in 100: Baryt 58,05, selenige Säure 41,95. Auf 76,5 Baryt (1 Atom) kommen hiernach 55,24 selenige Säure, das ist 1 Atom der Säure. Zieht man von dieser Zahl das Gewicht von 2 Atomen Sauerstoff, also 16 ab, so bleibt für das Atom des Selens die Zahl 39,24. — Erdmann und Marchand schlugen zur Bestimmung des Atomgewichts denselben Weg ein, welchen sie zur Ermittlung des Atomgewichts des Schwefels betreten hatten, ermittelten nämlich die Zusammensetzung des Selenquecksilbers (HgSe). Sie kamen dadurch zu der Zahl 39,4. — Neuerlichst hat Dumas [2]) aus der Menge Chlorselen, welche von einer bestimmten Menge Selen erhalten wurde, das Atomgewicht im Mittel zu 39,73 gefunden.

Die Dampfdichte des Selens, das specifische Gewicht des Selendampfs ist von Deville und Troost [3]) bestimmt worden. Die Versuche ergaben, wenn der Dampf auf 860° C. erhitzt wurde, die Zahl 7,67; bei 1040° C. die Zahl 6,371, bei 1420° C. die Zahl 5,68. Aus der letzteren Zahl, welche allein Geltung haben kann, berechnet sich das specifische Gewicht, Wasserstoffgas als Einheit genommen, zu $\frac{5,68}{0,0691} = 82,2$. Die Betrachtungen, welche sich an die Dampfdichte knüpfen lassen, sind genau dieselben, welche Seite 502 bei Schwefel besprochen sind.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 221. — [2]) Ebend. Bd. CXIII, S. 31. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 545.

Zur Erkennung und Bestimmung des Selens. — Da das Selen, wenn es nicht schon als selenige Säure vorhanden ist, in allen seinen Verbindungen leicht in diese Säure verwandelt werden kann (durch Salpetersäure, Salpetersalzsäure, oder Salzsäure und chlorsaures Kali) und da es aus der selenigen Säure durch schweflige Säure sehr charakteristisch gefällt wird, so bietet das Auffinden und Bestimmen desselben in der Regel keine Schwierigkeiten. Der auffallende Geruch, welchen viele Selenverbindungen vor dem Löthrohre verbreiten, dient ebenfalls als Mittel zur Erkennung.

Aus Lösungen, in denen das Selen als selenige Säure enthalten ist, wird es auch durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, dadurch ist es von den Erzmetallen zu trennen, welche aus sauren Lösungen durch dies Fällungsmittel nicht gefällt werden. Von den Metallen, deren Sulfurete in Schwefelammonium nicht löslich sind, lässt sich das Selen mittelst Schwefelammonium trennen. Man macht die Lösung ammoniakalisch und giebt Schwefelammonium hinzu; das Selen geht in Lösung. Nach einer Beobachtung Wohlwill's [1]) muss dabei Erwärmen vermieden werden. Ist auf die eine oder andere Weise ein Niederschlag erhalten worden, welcher aus einem Gemenge von Selen und Schwefel besteht, so behandelt man diesen, um ihn zu oxydiren, mit Salpetersalzsäure u. s. w. und fällt aus der Lösung das Selen durch schweflige Säure. Von den Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium löslich sind (Arsen, Antimon, Zinn), kann, nach H. Rose, das Selen ohne Weiteres durch schweflige Säure getrennt werden, nachdem eine Lösung dargestellt ist, welche das Selen als selenige Säure enthält; die betreffenden Metalle werden dadurch nicht gefällt.

Kommt neben Selen zugleich Tellur vor, so wird dies bei den vorstehenden Fällungen stets zugleich mit dem Selen gefällt. Digerirt man das tellurhaltige Selen mit Cyankaliumlösung, so löst sich das Selen (S. 632); von Tellur wird, nach Oppenheim [2]), nur wenig gelöst. Aus der entstandenen Lösung von Selenocyankalium scheiden Säuren das Selen ab, aber nicht vollständig; der Rest muss durch schweflige Säure gefällt werden. — Oxydirt man das tellurhaltige Selen mittelst Salpetersäure und schmilzt man den trocknen Rückstand mit salpetersaurem Natron, so entstehen selensaures und tellursaures Natron, aus deren verdünnten Lösung durch ein Barytsalz selensaurer Baryt gefällt wird. Tellursaurer Baryt ist nämlich weit löslicher, als selensaurer Baryt. Durch Kochen mit Salzsäure lässt sich der selensaure Baryt in selenigsauren Baryt umwandeln und aus der Lösung das Selen durch schweflige Säure fällen (siehe übrigens Tellur). — Hat man einen Niederschlag von selensaurem und schwefelsaurem Baryt, so wird dieser auf gleiche Weise behandelt, auf letzteren wirkt Salzsäure nicht ein.

Verbindungen des Selens.

Die grosse chemische Aehnlichkeit zwischen Selen und Schwefel ist schon mehrfach hervorgehoben worden, indess hat keineswegs für jede Verbindung des Schwefels die analoge Selenverbindung erhalten werden

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 174. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 308.

können. Da sich die Selenverbindungen, im Vergleich mit den entsprechenden Schwefelverbindungen, durch geringere Beständigkeit auszeichnen, so kann es namentlich nicht auffallen, dass Verbindungen des Selens, welche den leicht zersetzbaren Schwefelverbindungen entsprechen, nicht darzustellen sind.

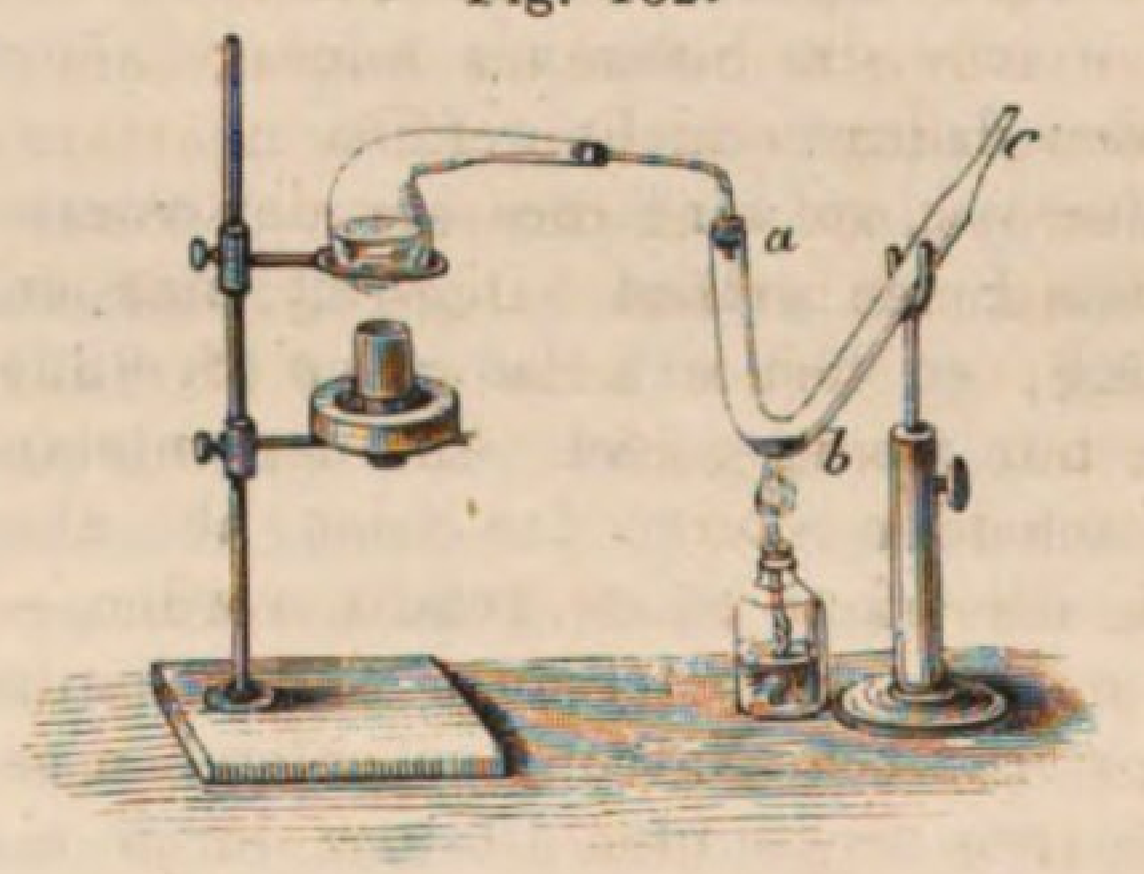
Verbindungen mit Sauerstoff.

So lang die Oxydationsreihe des Schwefels ist, — es giebt, wie wir wissen, nicht weniger als sieben Sauerstoffsäuren des Schwefels, so kurz ist die des Selens. Das Selen bildet mit Sauerstoff die selenige Säure: SeO_2 und die Selensäure: SeO_3. Einem Selenoxyde schreibt man den Geruch nach faulendem Rettig zu, den das Selen beim Erhitzen vor dem Löthrohre verbreitet.

Selenige Säure. — Wasserfrei (Anhydrid): SeO_2; Aequivalent: 55,5 oder 693,75. Oder: $SeΘ_2$; Aeq. 111. — In 100: Selen 71,2, Sauerstoff 28,8. — Hydrat: HO, SeO_2 oder $H_2SΘ_3$. (Selenige Säure; vergl. S. 507).

Wenn man Selen in einem Strome Sauerstoffgas stark erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit einer an der Basis weissen, an den Kanten und an der Spitze bläulich grünen, nicht sehr hellen Flamme zu seleniger Säure. Der Fig. 162 abgebildete Apparat kann zu dieser Verbrennung benutzt werden. Die weite gebogene Glasröhre *a b c*, worin sich das Selen bei *b* befindet, steht mit einer kleinen Retorte in Verbindung, in welcher Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali entwickelt wird. Die selenige Säure (das Selenigsäure-Anhydrid) verdichtet sich im oberen Theil der Röhre in langen, vierseitigen Nadeln. Ihr Dampf hat die Farbe des Chlorgases.

Fig. 162.



Selen wird durch Erhitzen mit Salpetersäure sehr leicht zu seleniger Säure oxydirt und gelöst; aus der Lösung lässt sich die überschüssige Salpetersäure durch Verdampfen entfernen, so dass die selenige Säure zurückbleibt. Nach Wohlwill[1]) ist es, um Verlust zu vermeiden, erforderlich, das Verdampfen der Lösung schliesslich in einer Retorte auszuführen. Sobald nämlich die Salpetersäure und das Wasser entfernt sind, geräth die rückständige, auf ein sehr kleines Volumen reducirte Flüssigkeit plötzlich in lebhafte wallende Bewegung, der unmittelbar, unter heftigem Stosse, das Erstarren folgt. Dabei füllt sich die Retorte mit weissen Nebeln, und schon ehe dies geschieht, setzen sich in derselben Krystalle von seleniger Säure an. Die Reaction kann so heftig sein, dass eine dicht angelegte Vorlage zertrümmert wird. Die Ursache derselben ist wahrscheinlich die heftige Wärmeentwicklung bei dem Erstarren der noch von einer geringen

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 176.

Menge Wasser flüssigen selenigen Säure. Die zurückbleibende trockne Säure ist weiss, schneeartig. Um sie vollkommen rein zu erhalten, sublimirt man sie in der Retorte; sie schmilzt dabei nicht. Jede Spur von Staub (organische Substanz) bewirkt bei der Sublimation Ausscheidung von Selen durch Desoxydation der Säure.

Die sublimirte selenige Säure (Anhydrid) tritt in nadelförmigen Krystallen auf. Wasser und Weingeist lösen dieselbe reichlich. Aus der wässrigen Lösung werden durch Erkalten oder Abdampfen grosse säulenförmige, dem Salpeter ähnliche Krystalle des Hydrats: HO, SeO_2 erhalten (Weber). Dieselben Krystalle resultiren, wenn man nach der Oxydation des Selens durch Salpetersäure, die Flüssigkeit verdampft und erkalten lässt. Fischer [1]) giebt an, dass diesen Krystallen stets etwas Selensäure anhänge, welche ihnen und der durch Erhitzen daraus erhaltenen wasserfreien Säure, die Eigenschaft ertheile, an der Luft feucht zu werden.

Die selenige Säure ist eine starke Säure. Während aber die entsprechende schweflige Säure sehr kräftig desoxydirend wirkt, giebt die selenige Säure leicht Sauerstoff an oxydirbare Körper ab. Schon beim Aufbewahren, durch den Staub der Luft, färbt sie sich röthlich, durch Ausscheidung von Selen und aus ihren Lösungen fällt schweflige Säure oder ein Schwefligsäure-Salz, bei Zugabe von Salzsäure oder Schwefelsäure, das Selen, in rothen voluminösen Flocken. Auch durch verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, wird das Selen abgeschieden (vergl. Seite 639).

Die löslichen Salze der Säure werden direct aus einer Lösung der Säure und den betreffenden Basen oder deren Kohlensäure-Salzen dargestellt, die unlöslichen durch Wechselzersetzung erhalten. Die neutralen Alkalisalze reagiren alkalisch, die zweifach sauren reagiren sauer. Selenigsaures Ammon wird beim Erhitzen zerlegt, hinterlässt Selen (H_4NO, SeO_2 giebt Se und H und N oder $3(H_4NO, SeO_2)$ geben 3 Se und 9 HO und H_3N und 2 N). Daher geben auch andere Selenigsäure-Salze, wenn sie mit Salmiak erhitzt werden, Selen (Seite 631).

Das Aequivalent der Säure ist aus der leicht zu ermittelnden Zusammensetzung des selenigsauren Bleioxyds oder selenigsauren Silberoxyds zu berechnen. Das Verhältniss des Selens zum Sauerstoff in der Säure ist durch Ausscheidung des Selens, mittelst schwefliger Säure, aus einer gewogenen Menge der Säure zu finden. Erhält das Säurehydrat die Formel: HO, SeO_2, so ist die Säure einbasisch; erhält es die Formel: $H_2Se\Theta_3$, so ist sie zweibasisch.

Weder die Säure noch ein Salz derselben erleidet bislang eine Anwendung.

Selensäure. — Wasserfrei (Anhydrid): SeO_3; Aequivalent: 63,5 oder 793,75. Formel auch: Se_2O_6 oder $Se\Theta_3$; Aequivalent: 127. In 100: Selen 62,2, Sauerstoff 37,8. — Hydrat: HO, SeO_3 oder $2HO, Se_2O_6$ oder: $H_2Se\Theta_4$ (Selensäure; vergl. Seite 520).

Das Anhydrid der Säure ist noch nicht dargestellt; man kennt nur das Hydrat in concentrirter Lösung und Salze der Säure.

Wie Mitscherlich zuerst beobachtete, wird Selen auf diese höchste Oxydationsstufe gebracht, in Selensäure umgewandelt, wenn man es mit

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 412.

salpetersaurem Kali (Salpeter) oder salpetersaurem Natron schmilzt, oder, mit diesen gemengt, in einen glühenden Tiegel wirft, wo lebhafte Reaction, Verpuffung, stattfindet. Es entsteht resp. selensaures Kali oder selensaures Natron. Da dieser Weg der Darstellung von Selensäure-Salz mit bedeutendem Verluste verbunden ist, in Folge der Verflüchtigung von Selen, so ist es weit zweckmässiger, das Selen durch Salpetersäure erst zu seleniger Säure zu oxydiren, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron zu neutralisiren, einzudampfen, und den trocknen Rückstand zu schmelzen, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure-Salz. Das selenigsaure Kali oder Natron sind dann in Selensäure-Salz umgewandelt.

Wenn man die erhaltene Schmelze in Wasser löst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, oder schwach sauer macht und längere Zeit kocht, um das immer vorhandene Salpetrigsäure-Salz zu zersetzen, ihr, nach dem Erkalten, eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zugiebt, so fällt schwerlösliches selensaures Bleioxyd nieder. Wird dies, nach sorgfältigem Auswaschen, in Wasser gerührt und wird durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet, so entstehen unlösliches Schwefelblei und Selensäurehydrat geht in Lösung (PbO, SeO_3 und HS geben PbS und HO, SeO_3). Die Zersetzung des Bleisalzes erfolgt aber sehr langsam und sehr unvollständig, weil es von dem entstehenden Schwefelblei eingehüllt wird. Dies Verfahren der Bereitung von Selensäurehydrat, früher das übliche, ist jetzt, wo man bessere Verfahren kennen gelernt hat, aufgegeben worden.

Nach v. Hauer giebt man zu der, nach Zusatz von Salpetersäure einige Zeit gekochten Lösung der Schmelze, eine Lösung von salpetersaurem Kalk. Sind die Lösungen hinreichend concentrirt, so scheidet sich sogleich selensaurer Kalk als krystallinischer Niederschlag aus, und der Rest des Salzes ist durch Eindampfen, durch Concentriren der Flüssigkeit, zu erhalten. Selensaurer Kalk ist nämlich so schwer löslich, wie schwefelsaurer Kalk, wie Gyps. Durch Auflösen des Salzes in kaltem Wasser und Ausfällen desselben durch Erhitzen der Lösung, kann es vollkommen rein erhalten werden. Wie der schwefelsaure Kalk ist nämlich der selensaure Kalk in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Man kocht nun das reine Salz mit Wasser und frisch gefälltem sehr sorgfältig ausgewaschenem oxalsauren Cadmiumoxyd, einem ebenfalls sehr schwerlöslichen Salze, das durch Wechselzersetzung aus einem löslichen Cadmiumsalze und oxalsaurem Ammon zu erhalten ist. Selensaurer Kalk und oxalsaures Cadmiumoxyd setzen sich beim Kochen mit Wasser um; es entsteht unlöslicher oxalsaurer Kalk und lösliches selensaures Cadmiumoxyd. Die Umsetzung ist beendet und es ist genug oxalsaures Cadmiumoxyd angewandt worden, wenn eine Probe der Flüssigkeit, nachdem man daraus durch Schwefelwasserstoff das Cadmium gefällt hat, mit oxalsaurem Ammon keine Reaction auf Kalk giebt. Man filtrirt dann die Lösung des selensauren Cadmiumoxyd vom oxalsauren Kalk ab und leitet durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas; es scheidet sich Schwefelcadmium aus und Selensäurehydrat geht in Lösung (CdO, SeO_3 und HS geben HO, SeO_3 und CdS).

Selen, in Wasser suspendirt, wird durch Einleiten von Chlorgas ebenfalls zu Selensäure oxydirt, indem, selbstverständlich, zugleich Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) entsteht (Se und $3\,Cl$ und $4\,HO$ geben: HO, SeO_3 und $3\,HCl$). Auf gleiche Weise wird selenige Säure, in Lösung, durch Chlorgas in Selensäure verwandelt und natürlich viel rascher als Selen

(HO, SeO_2 und Cl und HO geben: HO, SeO_3 und HCl). Zur Darstellung einer reinen Lösung von Selensäurehydrat ist dieser Weg nicht benutzbar, weil sich die Salzsäure nicht von der Selensäure abdampfen lässt, ohne diese zu seleniger Säure zu desoxydiren; ja schon bei längerem Stehen der Flüssigkeit, in welcher sich beide Säuren befinden, erfolgt Umwandlung in selenige Säure. Aber der Weg ist brauchbar zur Darstellung von Selensäure-Salzen, welche sich von Chloriden trennen lassen, so zur Darstellung von selensaurem Kupferoxyd, das Wohlwill [1]) zur Bereitung der Selensäure empfiehlt. Giebt man nämlich zu der, aus einer Lösung von seleniger Säure, durch Einleiten von Chlorgas erhaltenen Lösung von Selensäure und Salzsäure, nachdem aus ihr das freie Chlor abgedunstet ist, kohlensaures Kupferoxyd [2]), so lange dies gelöst wird, so resultirt eine Lösung von selensaurem Kupferoxyd und Kupferchlorid. Eine Abänderung des Verfahrens ist, dass man die Lösung der selenigen Säure mit feuchtem, frisch gefälltem kohlensauren Kupferoxyd neutralisirt, wobei sich das entstehende selenigsaure Kupferoxyd als blauer krystallinischer Niederschlag ausscheidet und dass man dies Salz dann in der Flüssigkeit, durch Einleiten von Chlorgas in selensaures Kupferoxyd umwandelt. Das Ende der Umwandlung wird hier annähernd aus dem Verschwinden des Selenigsäure-Salzes erfahren, man muss indess, wenn die Flüssigkeit klar geworden, noch fortfahren, Chlor einzuleiten, weil die gleichzeitig entstehende Salzsäure das Selenigsäure-Salz löst. Dann verfährt man wie vorhin, man neutralisirt mit kohlensaurem Kupferoxyd.

Mag nun das Gemenge von selensaurem Kupferoxyd und Kupferchlorid, auf die eine oder andere Weise erhalten sein, die beiden Salze müssen getrennt werden. Man kann aus der Lösung das erstere Salz durch starken Weingeist, als bläulich weissen Niederschlag abscheiden, das Chlorid bleibt in Lösung. Hierbei muss der Niederschlag sogleich auf ein Filter gebracht und schnell mit Weingeist ausgewaschen werden, er wird sonst krystallinisch und schliesst dann leicht Chlorid ein. Auch durch Krystallisation lassen sich die beiden Salze trennen; aus der eingedampften Lösung krystallisirt das selensaure Kupferoxyd zuerst. Die erhaltenen Krystalle, welche völlig dem Kupfervitriol gleichen, müssen aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Lösung des reinen selensauren Kupferoxyd wird nun mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wie oben die Lösung des selensauren Cadmiumoxyds; es entstehen Schwefelkupfer und Selensäurehydrat (CuO, SeO_3 und HS geben: HO, SeO_3 und CuS).

Die auf die eine oder andere Weise bereitete Lösung von Selensäure (hydrat) kann durch Abdampfen so weit concentrirt werden, dass ihr Siedepunkt in der Nähe von 280° C. liegt, wo ihr specif. Gewicht dann 2,61 ist, und ihr Gehalt an Selensäurehydrat 95 Proc. beträgt (83,21 Proc. wasserfreie Säure). Stärkere Concentration, durch weiteres Abdampfen, lässt sich nicht erreichen, da die Säure bei 285° C. anfängt in Sauerstoff und selenige Säure zu zerfallen. Bringt man aber die concentrirte Säure sehr heiss (etwa 260° C.) wiederholt unter die Glocke der Luftpumpe und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 172.

[2]) Um Schwefelsäure ganz auszuschliessen, fällt man dies nicht aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, sondern aus einer Lösung von Kupferchlorid durch reines kohlensaures Natron.

reducirt man den Luftdruck auf einige Linien, so kann eine Säure von 2,627 specif. Gewicht erhalten werden, deren Gehalt an Hydrat 97,5 Proc. (85,46 Proc. wasserfreie Säure) beträgt (Fabian [1]).

Die concentrirte Selensäure gleicht der concentrirten Schwefelsäure, ist eine etwas dickflüssige Flüssigkeit, welche begierig Wasser aus der Luft anzieht und sich mit Wasser unter Erhitzung mischt. Die verdünnte Säure löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, die concentrirte in der Wärme auch Kupfer und selbst Gold, wobei sie theilweise zu seleniger Säure wird. Platin wird nicht gelöst. Durch Salzsäure wird die Säure, bei Digestion, in selenige Säure verwandelt, indem Chlor entweicht (HO, SeO_3 und HCl geben. HO, SeO_2 und HO und Cl). Dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der Schwefelsäure. Aus der entstandenen Lösung von seleniger Säure kann dann das Selen durch schweflige Säure ausgefällt werden.

Die Salze der Selensäure gleichen hinsichtlich der Form, Farbe, und meist auch der Löslichkeit, den entsprechenden Schwefelsäure-Salzen; sie sind mit diesen isomorph (Seite 638). Sie werden aber beim Erhitzen mit Salmiak zersetzt, auf dieselbe Weise, wie Selenigsäure-Salze, nämlich unter Ausscheidung von Selen (Seite 631 und 643), und sie entwickeln mit Salzsäure erhitzt Chlor, indem selenige Säure entsteht (siehe oben). Dadurch unterscheiden sie sich sehr von den Schwefelsäure-Salzen. Mit Kohle gemengt und erhitzt, findet Verpuffung statt; auch hierin verhalten sich die Schwefelsäure-Salze anders.

Das Aequivalent, Atomgewicht der Selensäure wird wie das der Säuren überhaupt durch Ermittelung der Menge der Base in einem Selensäure-Salze gefunden. Die Zusammensetzung der Säure ist auf die Weise zu finden, dass man ein Selensäure-Salz, dessen Gehalt an Base, also auch an Säure ermittelt ist, bis zur Umwandlung der Selensäure in selenige Säure, mit Salzsäure kocht und dann das Selen durch schweflige Säure oder schwefligsaures Ammon fällt.

Zur Erkennung und Bestimmung der Selensäure. — Die Mittel zur Erkennung der Selensäure ergeben sich aus dem Mitgetheilten. Ein Salz das mit Salzsäure gekocht Chlor entwickelt und dabei eine Lösung giebt, welche selenige Säure enthält, ist ein Selensäure-Salz. — Ohngeachtet der selensaure Baryt fast so unlöslich ist, wie der schwefelsaure Baryt, so eignet sich die Fällung durch ein Barytsalz doch nicht zur quantitativen Bestimmung der Selensäure, weil der selensaure Baryt in noch höherem Grade als der schwefelsaure Baryt, den Uebelstand zeigt, dass mit ihm andere Barytsalze niederfallen (Seite 573). Man verwandelt deshalb die Säure durch Kochen mit Salzsäure in selenige Säure (man kocht so lange als sich noch Chlor entwickelt, als die Dämpfe noch Papier bläuen, das mit Jodkaliumkleister bestrichen ist) und fällt aus dieser das Selen. Auf diese Weise sind auch selensaurer Baryt und schwefelsaurer Baryt von einander zu trennen. Da die Selensäure nicht durch Schwefelwasserstoff verändert wird, so lassen sich dadurch und durch Schwefelammonium alle von diesen fällbaren Metalle sehr leicht trennen.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementband I., S. 243.

Selenthionsäuren. — Bei der grossen chemischen Aehnlichkeit zwischen Selen und Schwefel ist es sehr begreiflich, dass man versucht hat, auch die, den anderen Säuren des Schwefels entsprechende Säuren des Selens, oder Salze derselben, darzustellen, z. B. Unterselenigsäure-Salze, Triselenosäure-Salze (entsprechend den Trithionsäure-Salzen) u. s. w. Es ist dies indess nicht gelungen, wohl aber gelang es Rathke[1]), Salze von Säuren zu erhalten, in denen gleichzeitig Schwefel und Selen vorhanden ist und welche den Salzen der unterschwefligen Säure (dithionigen Säure) und der Trithionsäure entsprechen, so z. B. ein Kalisalz von der Formel: $KaO, SSeO_2$ und ein anderes von der Formel: KaO, S_2SeO_5. Er nennt das erstere selendithionigsaures Kali (selenunterschwefligsaures Kali); das zweite selentrithionsaures Kali; in jenem ist 1 Aeq. des Schwefels des unterschwefligsauren Kalis durch 1 Aeq. Selen vertreten; in diesem 1 Aeq. Schwefel des trithionsauren Kali durch 1 Aeq. Selen.

Eine Lösung von schwefligsaurem Kali (auch Natron) löst bekanntlich Schwefel auf, beim Kochen und Digeriren damit, indem Unterschwefligsäure-Salz entsteht oder Trithionsäure-Salz. Dieselbe Lösung löst auch Selen, wie schon oben bei der Gewinnung des Selens gesagt wurde (Seite 632), indem Selenthionsäure-Salz gebildet wird. Wenn man, nach Rathke, eine möglichst neutrale Lösung von schwefligsaurem Kali mit Selen digerirt, so scheidet sich beim Erkalten Selen aus. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit lässt sich durch Verdunsten in der Kälte concentriren, ohne Zersetzung zu erleiden. Es krystallisirt dann zuerst ein schwerlösliches Salz in kleinen glänzenden Prismen aus, welches selentrithionsaures Kali ist, untermischt mit etwas schwefelsaurem Kali, später krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, das leichter lösliche selenunterschwefligsaure Kali. Das überschüssige schwefligsaure Kali bleibt in der Mutterlauge.

Das selenunterschwefligsaure Kali (selendithionigsaures Kali), von der hartnäckig anhängenden Mutterlauge, durch Zerdrücken und Pressen möglichst befreit, ist zerfliesslich in feuchter Luft und verwittert über Schwefelsäure, enthält also Krystallwasser. Beim Erhitzen bräunt es sich, indem Mehrfach-Selenkalium entsteht. Kaltes Wasser scheidet aus dem trockenen Salze, auch aus der concentrirten Lösung, Selen aus, es findet theilweise Zersetzung statt, wobei selentrithionsaures Kali gebildet wird. Auf Zusatz von Säuren lässt die Lösung des Salzes sofort Selen fallen und es wird schweflige Säure frei. Chlorbarium giebt in der Lösung einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt und Selen; das Barytsalz der selenunterschwefligen Säure erleidet nämlich dieselbe Zersetzung, welche der unterschwefligsaure Kalk oberhalb 60° C. erleidet (Seite 589). Chlorcalcium wirkt wie Chlorbarium. Mit ammoniakalischer Silbersalzlösung erhitzt giebt die Lösung einen Niederschlag von Selensilber unter Bildung einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure: $KaO, SSeO_2$ und AgO geben: KaO, SO_3 und $AgSe$. Beim Kochen mit Quecksilbercyanid entstehen Selenquecksilber und Schwefelsäure.

Das selentrithionsaure Kali, wie oben angegeben zu erhalten, tritt besonders reichlich auf, wenn sich in der Lösung eine nicht unbedeutende Menge von saurem schwefligsauren Kali befindet. Die glänzenden Prismen sind bisweilen etwas grünlichgelb. Es ist luftbeständig, wasserfrei,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 1.

in Wasser löslich ohne Zersetzung zu erleiden. Die Lösung wird auf Zusatz von Säuren nicht sogleich gefällt; beim Kochen fällt Selen nieder und es entweicht schweflige Säure. Mit Chlorbarium giebt sie keinen Niederschlag. Durch ammoniakalische Silbersalzlösung wird das Salz zersetzt, wie das trithionsaure Kali, nur dass Selen anstatt Schwefel an das Silber tritt: KaO, S_2SeO_5 und AgO und HO geben: KaO, SO_3 und HO, SO_3 und $AgSe$.

Das Salz wird auch erhalten, wenn man zu einer concentrirten Lösung von selenunterschwefligsaurem Kali eine Lösung von saurem schwefligsauren Kali giebt; es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung; die Mutterlauge enthält unterschwefligsaures Kali. Es tritt ferner auf, wenn man zu einer concentrirten Lösung von selenunterschwefligsaurem Kali, der man neutrales schwefligsaures Kali zugemischt hat, eine concentrirte Lösung von seleniger Säure giebt; es scheidet sich in feinen Nadeln aus. Der Zusatz von schwefligsaurem Kali verhindert die Abscheidung von Selen, welche sonst stattfindet. Im Uebrigen muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Verbindung mit Wasserstoff.

Es ist nur die dem Schwefelwasserstoff: HS entsprechende Verbindung bekannt, der

Selenwasserstoff (Wasserstoffselenid, Selenwasserstoffsäure). Formel: HSe; Aeq. 40,5 oder 506,25. — Formel auch: H_2Se: Aeq. 81. — In 100: Wasserstoff 2,48, Selen 97,52.

Der Selenwasserstoff ist das vollkommene Analogon des Schwefelwasserstoffs und wie dieser ein Gas.

Wie Schwefeleisen beim Uebergiessen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas liefert, so giebt Seleneisen mit denselben Säuren Selenwasserstoffgas:

$FeSe$ und HCl geben: $FeCl$ und HSe
$FeSe$ und HO, SO_3 und Wasser geben: FeO, SO_3 und HSe.

Das Seleneisen wird, wie das Schwefeleisen, durch Erhitzen von Eisen mit Selen erhalten.

Leitet man über Selen, das in einer Kugelröhre bis zum Verdampfen erhitzt ist, trocknes Wasserstoffgas, so entsteht Selenwasserstoffgas durch directe Vereinigung. Auf diese Weise ist das Gas sehr bequem zu bereiten, wenn etwas Wasserstoffgas, das ihm, so bereitet, beigemengt ist, nicht schadet. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, das Gas wird dadurch zersetzt.

Das Selenwasserstoffgas ist farblos und riecht ähnlich dem Schwefelwasserstoffgase. Es übt auf den thierischen Organismus eine höchst nachtheilige, giftige Wirkung aus; man muss sich deshalb, beim Arbeiten mit demselben, ausserordentlich hüten, es, selbst sehr verdünnt mit Luft, einzuathmen. Es stumpft zunächst das Geruchsorgan für längere Zeit ab und veranlasst schmerzhafte catarrhalische Zufälle.

Angezündet, verbrennt es zu Wasser und seleniger Säure, bei mangelhaftem Luftzutritt unter Ausscheidung von Selen. Von Wasser wird es in grösserer Menge aufgenommen, als Schwefelwasserstoffgas; die Lösung

wird durch Einwirkung von Luft sehr rasch zersetzt, eben so das Gas selbst; es scheidet sich Selen ab.

Metalle und Metalloxyde verhalten sich mit Selenwasserstoff wie mit Schwefelwasserstoff. Das Gas fällt aus Lösungen der Salze der Erzmetalloxyde Selenmetalle (Seleniete oder Selenide), welche meist dunkel, schwarz oder braun gefärbt sind. Zink-Mangan- und Cer-Seleniet sind fleischfarben. Wird Zinn in einem gemessenen Volumen des Gases erhitzt, so entsteht Selenzinn und es bleibt Wasserstoffgas zurück, dessen Volumen gleich ist dem des angewandten Gases (Seite 616).

Verbindung mit Stickstoff.

Selenstickstoff (Stickstoffselenid). — Ueber diese interessante, höchst explosive Verbindung ist von Espenschied [1]) eine Untersuchung angestellt worden. Wenn man über Selensuperchlorür: $SeCl_2$, das möglichst rasch (um das Zerfliessen zu verhüten) in einer langen weiten Glasröhre dünn ausgebreitet ist und durch eine Kältemischung (Schnee und Kochsalz) abgekühlt wird, mit Wasserstoffgas verdünntes Ammoniakgas leitet, indem man den Ammoniakentwickelungsapparat mit einer Wasserstoffentwickelungsflasche in Verbindung setzt und das Gasgemenge durch Röhren mit gebranntem Kalk und Kalihydrat leitet, um es zu trocknen, ehe es zum Superchlorür tritt, so verwandelt sich dies, nachdem es anfangs grün geworden, in eine braune Masse von beträchtlichem Volumen. Ist die Abkühlung nicht hinreichend oder das Ammoniakgas nicht verdünnt genug, so finden Verpuffungen statt und das Product geht verloren. Vollständige Zersetzung des Superchlorürs ist nicht zu erreichen; es resultirt ein Gemenge von Stickstoffselen, freiem Selen, Salmiak und unzersetztem Superchlorür, das man behufs vollständiger Sättigung mit Ammoniak nicht zerreiben oder zerrühren darf, weil es mit Heftigkeit explodirt.

Man schüttet die braune Masse unmittelbar aus der Röhre in ein grosses Glas voll Wasser. Es scheidet sich ein lebhaft ziegelrothes Pulver ab, von dem man die Flüssigkeit abgiesst. Diese enthält selenige Säure, ist also mit schwefliger Säure zu behandeln. Das rothe Pulver wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet. Es ist ein Gemenge von Stickstoffselen und Selen, aus welchem das letztere durch Schwefelkohlenstoff, besser noch durch Cyankaliumlösung entfernt wird.

Das so erhaltene Product ist orangegelb und so explosiv, dass man es mit höchster Vorsicht behandeln muss. Der leiseste Druck bringt es zum Explodiren. Beim Erwärmen explodirt es erst bei 200° C. Es explodirt ferner sofort, wenn es in trocknes Chlorgas, ja selbst Chlorwasserstoffgas gebracht wird, auch beim unvollständigen Benetzen mit concentrirter Salzsäure. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, resultiren ein Ammoniumsalz, selenige Säure und es scheidet sich Selen aus. Ebenso verhält es sich zu Salpetersäure, nur dass vollständig Lösung stattfindet. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt, entstehen Ammoniak, selenigsaures Kali und Selenkalium. Eine Lösung, welche unterchlorigsaures Natron

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 101.

enthält, löst es unter Entwickelung von Stickstoffgas; die Lösung enthält Selensäure-Salz. Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° bis 160° C. erhitzt, wird Ammoniak und selenige Säure gebildet, und wird Selen ausgeschieden. Die Analyse gab Resultate, welche nahe genug der Formel: NSe_2 entsprechen, aber Espenschied glaubt, dass es Wasserstoff enthalte, vielleicht: $Se_6N_3H = HNSe_2 + 2NSe_2$ sei.

Verbindungen mit Schwefel.

Selen und Schwefel lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; schon geringe Mengen von Selen färben den Schwefel röthlich. Ob durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in Aequivalenten bestimmte Verbindungen erhalten werden, wie SeS_2 oder SeS_3, ist ungewiss. Leitet man in eine Lösung von seleniger Säure Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein gelber Niederschlag, der begreiflich der selenigen Säure proportional zusammengesetzt sein, also auf 1 Aeq. Selen 2 Aeq. Schwefel enthalten muss. Der Niederschlag, welcher schon unter der Flüssigkeit allmälig orangefarben wird, trocknet zu einer rothen Masse. Es wurde für das der selenigen Säure entsprechende Selenbissulfid: SeS_2 gehalten, ist aber nach H. Rose nur ein Gemenge, unlöslich in Ammoniakflüssigkeit. Schwefelkohlenstoff entzieht demselben selenhaltigen Schwefel, mit Zurücklassung von schwefelhaltigem Selen.

Chlor.

Zeichen Cl. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 35,5 oder 443,75. Die Chemiker, welche 1 Vol.-Atom Chlor (^{V}Cl) = 221,87 setzen (O = 100), bezeichnen das Aequivalent (443,75) mit Ꞓl (Doppelatom, Aeq.-Atom). — Specif. Gewicht des Gases, berechnet aus dem Atomgewichte: 2,450 (Luft = 1), 2,216 (Sauerstoffgas = 1), 35,5 (Wasserstoffgas = 1).

Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein blassgrünlichgelbes Gas von eigenthümlichem Geruche und höchst energischer Wirkung auf die Athmungsorgane.

Scheele entdeckte das Chlor im Jahre 1774 bei einer Untersuchung über den Braunstein, indem er den Braunstein mit der unter dem Namen Salzsäure bekannten Säure behandelte. Er hielt dasselbe, nach seiner Entstehung, der damals geltenden Ansicht gemäss, für dephlogistisirte Salzsäure, er glaubte nämlich, dass der Braunstein der Salzsäure Phlogiston entzöge. Diesen Namen änderte Berthollet, als die sogenannte antiphlogistische Theorie die phlogistische zu verdrängen anfing, in oxygenirte Salzsäure um. So galten nun das Chlor und die Salzsäure längere Zeit hindurch für Verbindungen eines unbekannten Radicals, *Murium* oder *Muriatum* genannt, mit Sauerstoff, nämlich das Chlor für die höhere, die Salzsäure für die niedere Oxydationsstufe desselben. Gay-Lussac und Thénard zeigten im Jahre 1809, dass das Chlor, nach seinem chemischen Verhalten, auch als ein einfacher Stoff betrachtet werden könne, gaben indess der bestehenden Ansicht doch den Vorzug, während Davy, in Folge von fast gleichzeitig angestellten Untersuchungen, sich 1810 bestimmt von derselben lossagte, und dem Chlor seinen Namen (*chlorine*) gab, der von χλωρὸς, gelblich grün, abgeleitet ist und sich auf seine Farbe im Gaszustande bezieht. Der Umstand, dass es auch bei der höchsten Temperatur nicht gelingt, das Chlor durch Kohle zu zerlegen, und dass bei dem Erhitzen von Metalloxyden, z. B. von Bleioxyd in Chlorgas, eine Quantität Sauerstoff frei wird, welche allemal dem im Oxyde enthaltenen gleich ist, veranlasste Davy vorzüglich, diesen Schritt zu thun, nämlich die Gegenwart von Sauerstoff im Chlor nicht gelten zu lassen, sondern dasselbe für einen einfachen Stoff zu nehmen. Sehr lange blieb Berzelius der älteren Ansicht treu, er nannte indess das Chlor, weil ihm die Eigenschaften einer Säure ganz abgehen, Salzsäure-Superoxydul. Schönbein hält es noch jetzt für die sauerstoffreiche Verbindung eines unbekannten Elements.

Das Chlor ist das erste Glied einer ausgezeichneten chemischen Gruppe von Elementen, zu welcher noch Brom und Jod gehören und welcher auch meistens noch das Fluor zugetheilt wird. Der chemische Charakter dieser

Elemente ist völlig derselbe und ihre entsprechenden Verbindungen, wenigstens die der drei ersten, sind isomorph. Man nennt diese Elemente Halogene, Halyle oder Salzbilder, weil man, nach Berzelius' Vorgange, ihre, den basischen Sauerstoffverbindungen der Metalle (den Oxyden und Oxydulen) entsprechenden Verbindungen (die Chloride und Chlorüre, die Bromide und Bromüre u. s. w.) als Salze betrachtet. Die Verbindung des Metalls Natrium mit Sauerstoff, das Natriumoxyd, ist die starke Base Natron; die Verbindung desselben Metalls mit Chlor, das Natriumchlorid oder Chlornatrium, ist aber das Kochsalz, ist der Körper, welchen man im gewöhnlichen Leben für das Muster eines Salzes nimmt.

Hiernach sind nun eben zwei Classen von Salzen zu unterscheiden, nämlich die aus einer Base und einer Säure bestehenden Salze, die sogenannten Amphidsalze (Sauerstoffsalze, Sulfosalze etc.) und die aus einem Metalle und einem Halogene bestehenden Haloidsalze. Die Haloidsalze gleichen in ihren äusseren physikalischen Eigenschaften zum Theil so sehr den Sauerstoffsalzen, und ihr chemisches Verhalten erscheint ebenfalls so sehr dem der Sauerstoffsalze gleich, dass man sich nicht darüber wundern darf, dass sie früher für Sauerstoffsalze galten, das Kochsalz z. B. für salzsaures Natron. Es wird später davon die Rede sein.

Diejenigen Verbindungen der Halogene, welche den Sauerstoffsäuren entsprechen (die Superchlorüre, Superchloride u. s. w.) haben nicht so entschieden den Charakter von Salzen, als die den Sauerstoffbasen entsprechenden Verbindungen; sie gelten als Verbindungen von elektronegativem Charakter. Beim Zusammentreffen mit Wasser zersetzen sie sich meistens mit diesem, der Wasserstoff des Wassers tritt an das Halogen, der Sauerstoff des Wassers tritt an das Element, welches mit dem Halogen verbunden war; z. B. PCl_3 und $3\,HO$ geben PO_3 und $3\,HCl$.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff haben ganz den Charakter der Hydrate der Sauerstoffsäuren; sie sind die Säuren, welche Wasserstoffsäuren genannt werden, z. B. Chlorwasserstoffsäure: HCl, Jodwasserstoffsäure: HJ, Fluorwasserstoffsäure: HFl. Die Aehnlichkeit zwischen den Wasserstoffsäuren und den Hydraten der Sauerstoffsäuren zeigt sich zunächst darin, dass sie, wie diese, in Lösungen stark sauer schmecken, Lackmuspapier röthen, Metalle lösen, welche von den Sauerstoffsäuren gelöst werden, die Basen neutralisiren, kurz sich den äusseren Erscheinungen nach verhalten, wie die Sauerstoffsäuren, so dass es erklärlich ist, wie man sie früher ebenfalls für Sauerstoffsäuren halten konnte. Und doch ist der chemische Process bei dem Zusammentreffen der Wasserstoffsäuren mit Metallen und Basen ganz verschieden von dem Processe, welcher bei dem Zusammentreffen der Hydrate der Sauerstoffsäuren mit Metallen und Basen vorgeht.

Diejenigen Metalle, welche von verdünnten Sauerstoffsäuren (Säurehydraten) unter Entweichen von Wasserstoff gelöst werden, in Folge von Wasserzersetzung, werden auch von den Wasserstoffsäuren unter derselben Erscheinung, nämlich unter Wasserstoffentwickelung gelöst, indem das Metall unmittelbar den Wasserstoff deplacirt und ein Haloidsalz mit dem Halogen giebt, z. B.:

Schwefelsäurehydrat	u. Zink	geben: schwefelsaures Zinkoxyd	u. Wasserstoff
HO, SO_3	Zn	ZnO, SO_3 (Sauerstoffsalz)	H.

Chlorwasserstoffsäure	und Zink	geben:	Chlorzink und Wasserstoff
HCl	Zn		ZnCl (Haloidsalz) und H.

Die Hydrate der Sauerstoffsäuren geben also mit den fraglichen Metallen ein Sauerstoffsalz und Wasserstoffgas; die Wasserstoffsäuren geben damit ein Haloidsalz und Wasserstoffgas.

Die Sauerstoffsäuren verbinden sich, wie wir wissen, mit den Sauerstoffbasen direct zu Sauerstoffsalzen unter Ausscheidung des Hydratwassers; die Wasserstoffsäuren vereinigen sich mit den Sauerstoffbasen nicht unmittelbar, geben aber damit ebenfalls Salze, und zwar Haloidsalze, indem Wechselzersetzung stattfindet, nämlich das Halogen der Wasserstoffsäure an das Metall (oder Radical) der Base, der Wasserstoff der Wasserstoffsäure an den Sauerstoff der Base tritt, so dass also gleichzeitig Wasser gebildet wird, z. B.:

Schwefelsäurehydrat u.	Kupferoxyd geben:	schwefels. Kupferoxyd u.	Wasser
HO, SO_3	CuO	CuO, SO_3 (Sauerstoffsalz)	HO.
Chlorwasserstoffsäure und	Kupferoxyd geben:	Chlorkupfer und	Wasser
HCl	CuO	$CuCl$ (Haloidsalz)	HO.

Im ersten Falle tritt das Kupferoxyd an die Stelle des Wassers des Säurehydrats, im letzteren Falle das Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs der Wasserstoffsäure.

Mit den Superoxyden und den sauerstoffreicheren Sauerstoffverbindungen überhaupt, welche den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten, zersetzen sich die Wasserstoffsäuren im Allgemeinen wie mit den Sauerstoffbasen, das heisst, es entsteht Wasser und eine dem Superoxyd u. s. w. entsprechende Verbindung des Halogens. Diese Verbindungen sind aber so unbeständig, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei etwas erhöhter Temperatur, einen Theil des Halogens entlassen. Hierauf beruht die Abscheidung der Halogene aus ihren Verbindungen (siehe unten Darstellung des Chlors).

Die Benennungsweise der Verbindungen der Halogene bietet keine Schwierigkeit dar. Die den Oxyden proportionalen Verbindungen werden Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride genannt (z. B. Eisenoxyd: Fe_2O_3; Eisenchlorid: Fe_2Cl_3). Die den Oxydulen entsprechenden Verbindungen haben aber nicht den Namen Chloridul, Bromidul u. s. w. erhalten, sondern heissen Chlorüre, Jodüre etc. (z. B. Eisenoxydul: FeO, Eisenchlorür: $FeCl$). Die den Sauerstoffsäuren proportional zusammengesetzten Verbindungen der Halogene nennt man Superchlorüre und Superchloride (z. B. phosphorige Säure: PO_3, Phosphorsuperchlorür: PCl_3; Phosphorsäure: PO_5, Phosphorsuperchlorid: PCl_5), weil die den Superoxyden entsprechenden Verbindungen der Halogene entweder nicht existiren oder doch, wie schon erwähnt, so äusserst leicht zersetzbar sind, dass man sie nicht dauernd erhalten kann. Noch zweckmässiger drückt man im Namen die Zusammensetzung dadurch aus, dass man z. B. die Verbindung $SnCl_2$ nicht Zinnchlorid, sondern Zinnbischlorid, die Verbindung: PCl_3 nicht Phosphorsuperchlorür, sondern Phosphorterchlorid nennt (Seite 59). Geht übrigens ein Halogen mit einem anderen Elemente nur eine einzige Verbindung ein, so benennt man diese nicht selten durch Nebeneinanderstellen der Namen;

so sagt man z. B. häufiger Chlornatrium als Natriumchlorid, Chlorkiesel als Kieselsuperchlorid. Verbindungen der Chloride, Jodide etc. unter einander werden Doppelchloride, Doppeljodide etc. genannt, sie sind Doppelsalze; Verbindungen der Chloride, Jodide etc. mit Oxyden, heissen Oxychloride, Oxyjodide etc. (a. a. O.).

Dass man, wie oben gesagt, die Haloidsalze früher für Sauerstoffsalze, die Wasserstoffsäure für Sauerstoffsäure hielt, hatte vorzüglich mit darin seinen Grund, dass die Wirkung starker Säuren und starker Basen auf beide Classen von Salzen ganz gleich zu sein scheint. Lässt man auf ein Sauerstoffsalz eine stärkere Sauerstoffsäure einwirken, als es enthält, so entsteht bekanntlich ein neues Sauerstoffsalz und die schwächere Säure wird deplacirt, wird abgeschieden. Es ist dies ja der gewöhnliche Weg zur Darstellung vieler Sauerstoffsäuren. Giebt man z. B. zu salpetersaurem Natron Schwefelsäure(hydrat), so entstehen schwefelsaures Natron und Salpetersäure(hydrat):

$$NaO, NO_5 \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben: } NaO, SO_3 \text{ und } HO, NO_5.$$

Man denkt sich also, dass das Natron und die Schwefelsäure in Folge des starken Vereinigungsstrebens, sich mit einander vereinigen, und dass in Folge davon die Salpetersäure und das Hydratwasser sich verbinden; man sagt, das Natron und das Wasser vertauschen ihre Plätze.

Lässt man in gleicher Weise auf ein Haloidsalz, z. B. Kochsalz, eine starke Sauerstoffsäure einwirken, so entsteht ebenfalls ein Sauerstoffsalz und es tritt ebenfalls eine Säure auf. Man hielt nun früher den Vorgang ganz gleich dem vorigen, glaubte, dass das Kochsalz ein Sauerstoffsalz sei, die auftretende Säure eine Sauerstoffsäure. Der Vorgang ist aber, wie wir jetzt wissen, ganz anders, aus Kochsalz (Chlornatrium) und Schwefelsäure resultiren schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure auf folgende Weise:

$$NaCl \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben: } HCl \text{ und } NaO, SO_3.$$

Es vertauschen hier Natrium und Wasserstoff die Plätze. Man kann sich die Zersetzung als eine Folge der Wirkung des prädisponirenden Vereinigungsstrebens der Schwefelsäure denken. Die Schwefelsäure, eine sehr starke Säure, hat grosse Neigung, sich mit einer Base zu vereinigen; das Kochsalz (Chlornatrium) ist keine Base und enthält keine Base, die Säure veranlasst aber, dass das Natrium mit dem Sauerstoffe des Wassers eine Base, das Natron, bildet, mit welcher sie sich vereinigt. Aus dem Wasser wird nun Wasserstoff, aus dem Kochsalz Chlor frei, beide verbinden sich mit einander zu Chlorwasserstoffsäure. Der Process gleicht völlig dem, wie er bei der Einwirkung vieler Metalle auf Sauerstoffsäuren vorgeht, wo der Wasserstoff frei wird, weil kein Element vorhanden, mit dem er sich vereinigt (Seite 192) und die Darstellung des Schwefelwasserstoffs beruht auf demselben Processe (Seite 604) [1]).

[1]) Wer hat nicht beim chemischen Unterrichte die Erfahrung gemacht, dass es lange dauert, ehe die Schüler dahin kommen, die chemischen Processe zu generalisiren, wenn man nicht ganz speciell dahin wirkt, und dies muss man thun. Fragt man, wie ist der Process, wenn auf Chlornatrium Schwefelsäurehydrat wirkt, und bleibt die richtige Antwort nicht aus, so bleibt sie in der Regel aus, wenn man fragt, wie ist der Process, wenn auf Fluorcalcium Schwefelsäurehydrat einwirkt.

Giebt man zu der Lösung eines Sauerstoffsalzes eine stärkere Base als das Salz enthält, so entsteht bekanntlich ein neues Salz und die schwächere Base wird abgeschieden. Dies ist der gewöhnliche Weg zur Abscheidung der Basen aus ihren Salzen. Schwefelsaures Eisenoxydul und Kalihydrat z. B. geben schwefelsaures Kali und Eisenoxydulhydrat:

$$FeO, SO_3 \text{ und } KaO, HO \text{ geben: } KaO, SO_3 \text{ und } FeO, HO.$$

Das Kali tritt an die Stelle des Eisenoxyduls.

Giebt man auf gleiche Weise zu der Lösung eines Haloidsalzes eine starke Base, so entsteht ein neues Haloidsalz und es wird ebenfalls eine Base abgeschieden, so dass es in der That den Anschein hat, als sei in dem Haloidsalze eine Base enthalten. Jodeisen und Kalihydrat z. B. geben Jodkalium und Eisenoxydulhydrat, wie es das folgende Schema zeigt:

$$FeJ \text{ und } KaO, HO \text{ geben: } KaJ \text{ und } FeO, HO.$$

Das Kalium tritt an die Stelle des Eisens.

Wie man versucht hat, die in ihrem Verhalten so ähnlichen Sauerstoffsalze und Haloidsalze, Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren ihrer Constitution nach ähnlich zu machen, ist in der Einleitung zu den Metallen ausführlich besprochen (II, 2. Seite 62) und es wird auch noch unten die Rede davon sein.

Das Vereinigungsstreben der Halogene zu anderen Elementen ist, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so gross, dass sie zu den ausgezeichnetsten chemischen Agentien gehören und dass ihr Vorkommen im freien unverbundenen Zustande in der Natur eine Unmöglichkeit ist. Das Fluor hat sogar wegen des ausserordentlichen Vereinigungsstrebens zu anderen Elementen noch nicht isolirt werden können, da wir keine Gefässe haben, auf welche es nicht einwirkt. Das Chlor ist das verbreitetste der Halogene, es findet sich in der Natur vorzugsweise in Verbindung mit dem Metalle Natrium, als Kochsalz, das in gewissen Gebirgsformationen mächtige Lager bildet (Steinsalz) und in unermesslicher Menge im Meerwasser enthalten ist. Brom und Jod kommen vorzüglich im Meerwasser als Begleiter des Chlors vor, jedoch immer nur in geringer Menge, namentlich das Jod. Das bekannte Mineral Flussspath ist die Hauptquelle des Fluors, dasselbe ist nämlich Fluorcalcium.

Das Vereinigungsstreben des Broms ist stärker als das des Jods, das Vereinigungsstreben des Chlors stärker als das des Broms und Jods. Man kann daher aus jeder Jodverbindung das Jod durch Brom deplaciren, aus jeder Brom- und Jod-Verbindung das Brom und Jod durch Chlor frei machen.

Nach diesen Betrachtungen über die Gruppe der Halogene gehe ich zur speciellen Betrachtung des Chlors.

Die unter dem Namen Salzsäure im Handel vorkommende Säure ist eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure (HCl) in Wasser. Sie wird in ganz ausserordentlicher Menge als Nebenproduct gewonnen und ist deshalb sehr

Es ist sehr zweckmässig, den analogen Processen einen Namen zu geben, z. B. Schwefelwasserstoff-Process, Schwefelleber-Process. Man braucht dann z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf alkalische Basen nur zu sagen, es sei der Schwefelleber-Process u. s. w.

billig. Aus ihr bereitet man jetzt am zweckmässigsten das Chlor und zwar mit Hülfe von Braunstein (wesentlich Mangansuperoxyd: MnO_2).

Man bringt den Braunstein, in erbsengrossen Stücken, in eine Kochflasche oder einen Kolben [1]) in solcher Menge, dass diese fast ganz damit gefüllt sind, giesst concentrirte Salzsäure ein, aber nur so viel, dass nicht mehr als die Hälfte des Braunsteins unter die Flüssigkeit kommt, die andere Hälfte also über dieser sich befindet, und befestigt nun mittelst eines durchbohrten Korkes ein geeignetes Gasleitungsrohr in der Mündung des Gefässes. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Entwickelung von Chlorgas; man unterstützt sie durch gelinde Wärme, weshalb das Entwickelungsgefäss über eine Lampe, auf einen Gasofen oder Windofen gestellt sein muss.

Das Gas wird entweder in Wasser geleitet, um eine Lösung desselben zu erhalten (siehe unten), oder man lässt es unmittelbar zu den Substanzen treten, auf welche es wirken soll, oder in deren Lösungen. Mit wenigen Ausnahmen hat man nur für Vorlesungs-Versuche nöthig das Chlorgas in Cylinder oder Flaschen zu bringen. Da für diese Versuche absolute Reinheit des Gases nicht erforderlich ist, so füllt man die Gefässe am einfachsten auf die Weise mit dem Gase, dass man dasselbe, durch ein Gasleitungsrohr mit hinreichend langem senkrechten Schenkel, auf den Boden der Gefässe leitet. Die specifisch leichtere atmosphärische Luft wird von dem Gase verdrängt und die gelbe Farbe des Gases lässt erkennen, wenn die Gefässe damit gefüllt sind. Man verschliesst dann die Cylinder durch eine Glasplatte, welche mit Talg bestrichen ist, die Flaschen durch mit Talg eingeriebene Glasstöpsel.

Wer darauf bestehen sollte, das Gas in der pneumatischen Wanne über Wasser aufzufangen, der muss Wasser von 30° C. anwenden, von welchem es weit weniger als von kaltem Wasser absorbirt wird. Quecksilber kann als Sperrflüssigkeit nicht genommen werden, da Chlor und Quecksilber sich sofort vereinigen.

Für Verwendungen, wo das Gas möglichst frei von Chlorwasserstoffsäuregas und übergerissener Flüssigkeit sein muss, lässt man es durch eine Waschflasche gehen, die etwas Wasser enthält, und muss das Gas trocken sein, so leitet man es durch Trockenröhren, worin sich Chlorcalcium in Stücken, oder mit Schwefelsäure benetzter Bimmstein befindet. Die Trockenröhren müssen sehr lang genommen werden, weil sich das Gas, wegen seines geringen Diffusionsvermögens, sehr schwierig trocknen lässt.

Das Freiwerden von Chlor beim Zusammentreffen von Chlorwasserstoffsäure und Mangansuperoxyd ist abhängig von der Unbeständigkeit des, dem Mangansuperoxyde proportionalen Chlorids (Seite 653). Bringt man Manganoxydul (MnO) mit Chlorwasserstoffsäure zusammen, so entstehen, durch Wechselzersetzung, Wasser und das dem Manganoxydul entsprechende Manganchlorür:

$$MnO \text{ und } HCl \text{ geben: } HO \text{ und } MnCl.$$

Es wird selbst beim Erhitzen kein Chlor frei, weil das Manganchlorür eine sehr beständige Verbindung ist. Mangansuperoxyd (MnO_2) und

[1]) Ist der Kolben ein grösserer, so muss der Hals desselben zusammengezogen, verengt sein, wie in Fig. 83, Seite 315.

Chlorwasserstoffsäure geben, auf gleiche Weise, Wasser und das dem Superoxyde entsprechende Mangansuperchlorid:

$$MnO_2 \text{ und } 2\,HCl \text{ geben: } 2\,HO \text{ und } MnCl_2,$$

aber das Mangansuperchlorid entlässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor und zerfällt in höherer Temperatur vollständig in Chlorür und Chlor:

$$MnCl_2 \text{ giebt: } MnCl \text{ und } Cl.$$

Die Bildung eines dem Mangansuperoxyde entsprechenden Chlorids und das weitere Zerfallen desselben in Chlorür und Chlor giebt sich durch die Farbenveränderung der Flüssigkeit im Gasentwicklungsgefässe zu erkennen. Das dem Superoxyde entsprechende Chlorid löst sich nämlich mit dunkelbrauner Farbe auf, während die Lösung des Manganchlorürs fast farblos ist. Es entsteht daher beim Uebergiessen des Braunsteins mit der Salzsäure zuerst eine dunkelbraune Lösung und diese entfärbt sich in dem Maasse, als das Chlorid Chlor entlässt. Die gelbe Farbe, welche die Lösung nach beendetem Processe gewöhnlich besitzt, rührt von Eisenchlorid her; der Braunstein des Handels enthält nämlich mehr oder weniger Eisenoxyd.

Nimmt man auf die vorübergehende Bildung von Manganchlorid keine Rücksicht, so verläuft der Process wie folgt:

$$MnO \text{ und } 2\,HCl \text{ geben: } MnCl \text{ und } 2\,HO \text{ und } Cl.$$

Wie man sieht wird nur die Hälfte des Chlors der Salzsäure im freien Zustande erhalten, die andere Hälfte bleibt mit Mangan verbunden zurück. Nimmt man für das eine der beiden Aequivalente Salzsäure ein Aequivalent Schwefelsäure, so resultirt dieselbe Menge Chlor und der Rückstand ist schwefelsaures Manganoxydul:

$$MnO_2 \text{ und } HCl \text{ und } HO,SO_3 \text{ geben: } 2\,HO \text{ und } Cl \text{ und } MnO,SO_3.$$

Da hierbei für 2 Theile der käuflichen Salzsäure reichlich 1 Theil der englischen Schwefelsäure anzuwenden ist (verdünnt mit der Hälfte Wasser), so lässt sich leicht berechnen, ob die Vertretung vortheilhaft ist oder nicht.

Der Braunstein des Handels ist nicht immer Mangansuperoxyd, geringere Sorten enthalten Manganoxyd: Mn_2O_3. Dies hat nur den Einfluss, dass die Menge des Chlors aus einer gewissen Menge Salzsäure geringer ist. Der Process verläuft dann wie folgt:

$$Mn_2O_3 \text{ und } 3\,HCl \text{ geben: } 3\,HO \text{ und } Cl \text{ und } 2\,MnCl,$$

man erhält also nur 1 Drittheil der Salzsäure als Chlor. Dieselbe Menge resultirt, wenn 2 Aeq. der Salzsäure durch 2 Aeq. Schwefelsäure vertreten werden:

$$Mn_2O_3 \text{ und } HCl \text{ und } 2\,(HO,SO_3) \text{ geben: } 3\,HO \text{ und } Cl \text{ und } 2\,(MnO,SO_3).$$

Es ist durchaus erforderlich, den Braunstein für die Entwicklung von Chlor in körnigem, nicht in gepulvertem Zustande zu benutzen, er setzt sich, fein gepulvert, am Boden des Entwicklungsgefässes fest und entzieht sich der Einwirkung der Salzsäure. Ihn in solcher Menge anzuwenden, wie es angegeben wurde, ist sehr rathsam, es wird dadurch verhindert, dass sich dem Chlorgase Chlorwasserstoffsäuregas beimischt, da die Gase über eine hohe Braunsteinschicht gehen müssen. Nach Beendigung des Processes giesst man die Flüssigkeit aus dem Entwicklungsgefässe und spühlt man den rückständigen Braunstein, im Gefässe, mit Wasser ab. Wird dann der gelöste Braunstein ersetzt, so ist das Gefäss sofort wieder

zur Chlorentwicklung geeignet. Man hat nur Salzsäure einzugiessen. Der nach beendeter Chlorentwicklung zurückbleibende Braunstein ist besser als der ursprünglich angewandte, weil ihm fremde Metalloxyde und Kohlensäure-Salze, die recht oft vorkommen, durch die Salzsäure entzogen sind. Eine geringe Beimengung von Kohlensäure schadet für die meisten Verwendungen des Gases nicht, soll diese aber ausgeschlossen sein, so muss man vorher den Braunstein mit sehr schwacher Salzsäure behandeln, um die Kohlensäure-Salze zu entfernen, oder, besser, man muss das Gas auf andere Weise, nicht mittelst Braunsteins, entwickeln.

Die Verbindung von Chlorkalium und Chromsäure: $KaCl, 2\,CrO_3$ (Kaliumchromacichlorid) liefert, in einer Retorte sehr mässig erhitzt (100° C.), reines und trocknes Chlorgas (Gentele). Man erhält die Verbindung, wenn man 3 Theile zweifach chromsaures Kali mit 4 Theilen concentrirter Salzsäure und etwas Wasser so gelinde erwärmt, dass keine Entwicklung von Chlor stattfindet und die Lösung erkalten lässt, wo sie in rothen Prismen krystallisirt. Die Verbindung darf nicht mit Wasser behandelt werden, da sie von diesem zersetzt wird (siehe bei Chrom II, 3, S. 145). Der Rückstand von der Bereitung des Chlorgases aus der Verbindung giebt in Salzsäure gelöst, wieder die Verbindung.

Trocknes Kupferchlorid: $CuCl$ giebt beim Erhitzen ebenfalls reines Chlorgas (Vogel, Laurens). Man bereitet eine Lösung von Kupferchlorid (durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure), verdampft die Lösung, vermischt die zurückbleibende Salzmasse mit dem halben Gewichte Sand, trocknet sie dann vollständig aus und erhitzt sie in einer Retorte auf 250 bis 300° C. Das Chlorid entlässt die Hälfte Chlor, es bleibt Kupferchlorür: Cu_2Cl zurück. Befeuchtet man dies mit Salzsäure und lässt man es längere Zeit an der Luft stehen, so wird es wieder in Chlorid verwandelt.

Von der Entwicklung des Chlors zur fabrikmässigen Bereitung von Chlorkalk und chlorsaurem Kali soll später geredet werden.

Wie schon oben gesagt, ist das Chlorgas grünlich gelb. Es riecht eigenthümlich, sein Geruch darf aber nur, wenn sich das Gas in der Luft verbreitet, versucht werden, es stumpft die Geruchsorgane völlig ab. Es lässt sich, selbst stark mit Luft vermischt, nicht einathmen, erregt heftigen Reiz in der Luftröhre, Husten, Brustbeklemmung, Blutspeien. Man kann nicht vorsichtig genug beim Arbeiten mit dem Gase sein und wer kranke Lungen hat, bleibe davon. Schnupfen und fieberhafter Zustand sind die gewöhnlichen Folgen des Experimentirens mit Chlor, wobei übrigens eine Cigarre ein treffliches Schutzmittel abgiebt. Es wird auch empfohlen, mit Weingeist befeuchtete Leinwand um Nase und Mund zu binden. Der Dunst von warmem Wasser, schwefelwasserstoffhaltige Luft, Anilindunst sind Gegenmittel.

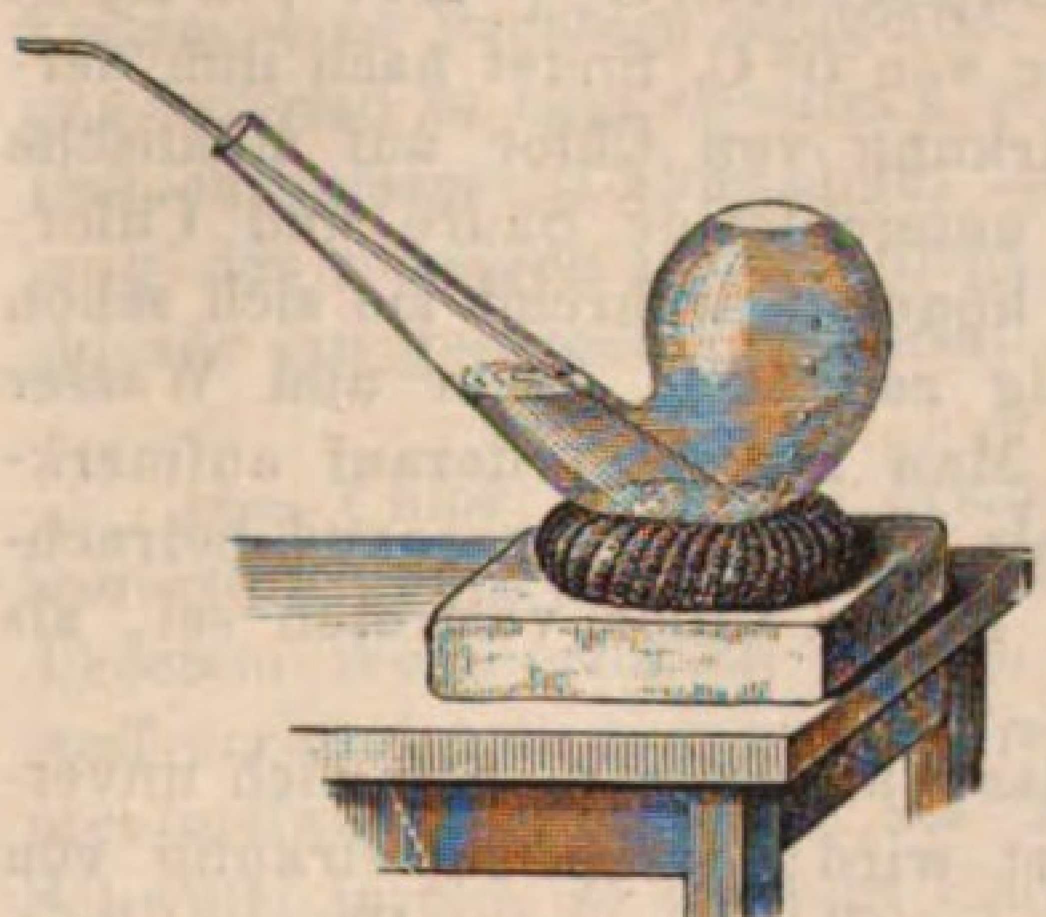
Das specifische Gewicht des Chlorgases ist von Gay-Lussac und Thénard 2,47 gefunden worden; aus dem Atomgewichte berechnet ist es 2,45. 1 Liter des Gases wiegt 3,178 Grammen.

Von Wasser wird das Chlorgas in mässiger Menge absorbirt, die entstehende gesättigte Lösung, Chlorwasser genannt, ist gelb, schmeckt schrumpfend und besitzt den Geruch des Gases. Nach Pelouze nimmt Wasser von 9 bis 10° C. die grösste Menge des Gases auf, nämlich 2,75 Volumen desselben, unterhalb und oberhalb dieser Temperatur weniger;

so bei 0° C. 1,8 Vol., bei 12° C. 2,6 Vol., bei 30° C. 2,1 Vol. Schönfeld[1]) fand für 10° C. 2,58 Vol., für 15° C. 2,36 Vol., für 20° C. 2,15 Vol., für 25° C. 1,95 Vol., für 30° C. 1,75 Vol.

Ein vortreffliches Verfahren zur Bereitung des Chlorwassers, des Präparats, das unter dem Namen *Aqua chlorata*, *Liquor Chlori*, *Chlorum solutum*, in den Apotheken vorräthig gehalten wird, aber auch in den Laboratorien häufige Anwendung erleidet, ist das von Liebig herrührende. Man füllt eine Retorte mit kaltem destillirten Wasser so weit, dass das Wasser noch in den Hals derselben reicht, legt sie, wie es aus Fig. 163 ersichtlich, auf einen Strohkranz und leitet nun das aus Salzsäure mittelst Braunstein entwickelte Chlorgas durch ein langes Gasleitungsrohr in den Bauch der Retorte. Das Gas wird theils bei dem Durchgehen durch das Wasser absorbirt, theils sammelt es sich über dem Wasser an und drängt das Wasser in den Hals der Retorte. Man braucht dann nur die Retorte, ohne sie aufzunehmen, schüttelnd zu bewegen, um das Wasser, in Folge des Absorbirtwerdens des Gases, sinken zu machen und erhält in kurzer Zeit ein gesättigtes Wasser ohne im mindesten durch das Gas belästigt zu werden. Zum Gelingen der Operation ist erforderlich, dass das Gasleitungsrohr durch eine Kautschukverbindung (aus schwarzem Kautschuk) beweglich gemacht ist und dass man das Gas nicht früher in die Retorte treten lässt, als bis die Luft aus dem Entwicklungsgefässe möglichst vollständig verdrängt ist. Sollte sich bei Unterlassung der letzteren Vorsichtsmaassregel, doch eine nicht absorbirbare Gasblase in der Retorte zeigen, so muss man diese aus dem Halse der Retorte entweichen lassen. Giebt man viel Braunstein und wenig Salzsäure in die Gasentwicklungsflasche, wie oben gelehrt, so braucht das Gas nicht gewaschen zu werden.

Fig. 163.



Ich halte dies Verfahren der Bereitung des Chlorwassers für geeigneter als das von einer anderen ausgezeichneten Autorität empfohlene Verfahren, nach welchem man Flaschen, die mit gut passenden Glasstöpseln verschliessbar sind, zur Hälfte mit dem Wasser füllt, Chlorgas in dasselbe leitet, bis über dem Wasser das gelbe Gas steht, die Flaschen verschliesst, das Wasser mit dem Gase schüttelt und das Einleiten von Gas, sowie das Schütteln wiederholt. Theils schüttelt man das Wasser mit lufthaltigem Gase, theils schüttelt man es unter vermindertem Drucke, so lange noch etwas von dem Gase absorbirt wird. Der einzige Uebelstand, den das Liebig'sche Verfahren hat, zeigt sich beim Ausgiessen aus der Retorte; es werden indess jetzt für den Zweck Retorten angefertigt, die auf dem Bauche tubulirt sind.

In der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers geht das Chlor mit dem Wasser eine blassgelbe, durchscheinende krystallinische Verbindung ein;

[1]) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. XCIII, S. 26. Siehe auch Roscoe, Bd. XCV, S. 358.

sie wird **Chlorhydrat** genannt und man erhält sie, wenn man Chlorgas in durch Eis abgekühltes Wasser leitet. Arbeitet man bei Winterkälte mit feuchtem Chlorgase, so verstopft nicht selten das entstehende Hydrat die Gasleitungsröhren. Nach Faraday enthält es 10 Aeq. (72 Proc.) Wasser. Schon bei geringer Temperaturerhöhung giebt es unter Aufbrausen Chlorgas aus und hinterlässt Chlorwasser.

Das Chlorhydrat gehört zu den wenigen Verbindungen eines einfachen Körpers mit einem zusammengesetzten. Schiff hält es für eine Verbindung (Gemenge?) von Unterchlorigsäurehydrat und Chlorwasserstoffsäure: HO, ClO + HCl + 18 aq. oder, nach neuer Schreibweise: $HCl\Theta + HCl + 9\,H_2\Theta$. Bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser von 0° C. findet nach ihm derselbe Vorgang statt, wie bei der Einwirkung von Chlor auf alkalische Basen. In niedriger Temperatur sollen unterchlorige Säure und Chlorwasserstoffsäure neben einander bestehen können, während sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur wechselseitig zersetzen, Chlor und Wasser geben (ClO und HCl = HO und 2 Cl). Man hat auch darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Chlorhydrat als Wasserstoffsuperoxyd betrachten lasse, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten sei, als Wasserstoffsuperoxychlorid: H(OCl).

Die wässerige Lösung des Chlors, das Chlorwasser, hält sich unverändert, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt wird; durch Einwirkung von Licht erleidet sie aber eine Veränderung, das Chlor zersetzt Wasser, verbindet sich mit dessen Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff des Wassers wird in Gasgestalt frei. Man bewahrt deshalb die Flaschen mit Chlorwasser im Keller und in Hüllen von Pappe auf. Die Wirkung des Lichts ist um so kräftiger, je intensiver das Licht; sie zeigt sich sehr bald in directen Sonnenstrahlen, äussert sich aber sehr allmälig bei gewöhnlichem zerstreuten Tageslichte. Ist durch Sonnenlicht der Zersetzungsprocess eingeleitet, so schreitet er, nach Draper [1]), dann auch noch im Dunkeln fort. Andere Chemiker geben dies nicht zu (siehe unten). Man erkennt das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure im Chlorwasser, indem man das Wasser mit ein wenig Quecksilber schüttelt und dann mit Lackmuspapier prüft. Das Quecksilber nimmt das Chlor weg, nicht aber die Chlorwasserstoffsäure, diese röthet das Lackmuspapier und um so stärker, je reichlicher sie vorhanden. Nach Millon bildet sich in Chlorwasser, wenn es von Licht (wahrscheinlich zerstreutem) getroffen wird, eine Spur unterchloriger Säure und Salzsäure (2 Cl und HO geben: ClO und HCl), wie durch eine Lösung von Manganchlorür zu erkennen, welche dann darin einen schwarzen Niederschlag von Mangansuperoxyd hervorbringt (? O.), was vorher nicht der Fall ist. Diese Zersetzung kann aber nicht weiter vorschreiten, da unterchlorige Säure und Salzsäure nur in sehr verdünnten Lösungen neben einander bestehen können (siehe oben).

Nach Davy und Faraday lässt sich das Chlorgas bei 15° C. schon durch einen Druck von 4 Atmosphären in den tropfbar flüssigen Zustand überführen, nach Niemann indess doch erst durch einen Druck von 6 Atmosphären bei 0° und $8^1/_2$ Atmosphären bei 12,5° C. Jedenfalls gehört das Chlorgas zu den leichter condensirbaren Gasen, die durch kräftig

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 103.

wirkende Kältemischung aus starrer Kohlensäure und Aether ohne stärkeren Druck verdichtet werden können. Das verflüssigte Chlor ist eine dunkelgrüngelbe, dünnflüssige Flüssigkeit von ohngefähr 1,3 specifischem Gewicht. Zur Darstellung des tropfbar flüssigen Chlors ohne so kräftig wirkende Kältemischungen, lässt man die Materialien zur Entwicklung von Chlorgas, also Salzsäure und Braunstein (Niemann) oder zweifach schwefelsaures Kali, Kochsalz und Braunstein (Mohr [1]), in starken, zugeschmolzenen Glasröhren (Seite 607) auf einander wirken oder lässt man Chlorhydrat in solchen Röhren sich zerlegen (Davy und Faraday). Das Chlorhydrat zerfällt nämlich unter dem starken Drucke, bei 35° C. in zwei Flüssigkeiten, eine leichtere hellgelbe, welche eine wässerige Lösung von Chlorgas ist, und in eine specifisch schwerere, tiefer gelbe, das verflüssigte Chlor. Das chromsaure Chlorkalium hat sich in meinem Laboratorio zur Darstellung des flüssigen Chlors nicht brauchbar erwiesen, vielleicht wäre Goldchlorür ein geeignetes Material.

Das Chlor ist nicht brennbar und verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, ohngeachtet viele Verbindungen der beiden Elemente auf indirectem Wege erhalten werden können. Auch mit Stickstoff und Kohlenstoff verbindet es sich nicht direct, sonst aber mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen sowohl als Metallen. Lässt man z. B. Chlorgas zu Schwefel treten, so entsteht Chlorschwefel, ebenso wird Chlorphosphor gebildet, beim Zusammentreffen von Phosphor und Chlorgas. Die Vereinigung erfolgt in letzterem Falle sogar unter Feuererscheinung, und auch bei der Vereinigung des Chlors mit den Metallen zeigt sich diese nicht selten. Gepulvertes Antimon und Wismuth geben das Schauspiel eines Feuerregens, wenn man sie, namentlich etwas erwärmt, in einen Cylinder in Chlorgas fallen lässt. Zusammengewickeltes unechtes Blattgold (Messing) wird in dem Gase glühend und ist dasselbe an einem dünnen Drahte von Messing, Neusilber, Kupfer oder Eisen befestigt, so entzündet es diese. Selbstverständlich entstehen dabei Chloride. Dünner spiralförmig gewundener Eisendraht erhitzt in Chlorgas gebracht, giebt unter Erglühen einen braunen Rauch von Eisenchlorid. Wie man sieht, hat also das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ein eben so grosses Vereinigungsstreben, wie es der Sauerstoff meistens erst in höherer Temperatur zeigt. Chlorwasser löst die Metalle, sogar Goldblättchen, mit grosser Leichtigkeit zu Chloriden. Bei sehr niedriger Temperatur ist das Vereinigungsstreben des Chlors sehr schwach. Selbst die Metalle Kalium und Natrium, behalten bei — 80° C. in flüssigem Chlor den Metallglanz und das flüssige Chlor lässt sich über Antimon destilliren. Aber Arsen, Phosphor, Schwefel verbinden sich noch bei — 90° C. mit Chlor [2]).

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten zwischen Chlor und Wasserstoff. Vermischt man Chlorgas und Wasserstoffgas, so erfolgt keine Vereinigung der beiden Elemente zu Chlorwasserstoffsäure, wenn das Gemisch im Dunkeln aufbewahrt wird, aber im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmälig vor sich und wenn ein directer Sonnenstrahl das Gemisch trifft, so tritt sie augenblicklich unter heftiger Explosion ein. Eine höchst interessante chemische Wirkung des Lichtes!

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 162. — 2) Ebend. Bd. LVI. S. 160.

Auch der elektrische Funken und eine Flamme bringen das Gemisch zum Explodiren. Nach Draper erlangt das Chlorgas dadurch, dass es längere Zeit hindurch dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, die Eigenschaft, sich auch im Dunkeln mit dem Wasserstoffe zu Chlorwasserstoff zu vereinigen. Roscoe und Bunsen [1]) bestreiten dies. Andere sagen, dass Sonnenlicht nur feuchtes Chlorgas activer mache, in Folge davon, dass etwas unterchlorige Säure entstehe.

Aus dem grossen Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff erklären sich die Wirkungen, welche das Chlor auf wasserhaltige Körper und bei Gegenwart von Wasser ausübt. Es zersetzt, wie schon oben gesagt, unter Mitwirkung von Licht das Wasser; es zersetzt das Wasser, wenn man das Gas, mit Wasserdampf gemengt, durch eine glühende Porcellanröhre leitet; es zersetzt das Ammoniak; es zersetzt Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w.; es zersetzt endlich fast alle organischen Verbindungen. Bringt man Papier, das mit erwärmtem Terpentinöl (Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_{16}$) getränkt ist, an einem hakenförmigen Drahte in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so wird der Wasserstoff des Terpentinöls verbrannt, es entsteht Chlorwasserstoffsäure, und der Kohlenstoff scheidet sich als Russ aus. Senkt man eine angezündete Kerze in Chlorgas, so erlischt die Flamme, aber die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und fährt fort mit rother Flamme zu verbrennen, welche stark russt, indem vorzugsweise der Wasserstoff verbrennt. Diese Flamme erlischt, wenn man die Kerze in die Luft bringt.

Trifft Chlor mit oxydirbaren Körpern bei Gegenwart von Wasser zusammen, so wirkt es auf diese oxydirend. Giebt man z. B. zu einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure Chlorwasser, oder leitet man Chlorgas durch dieselbe, so wird augenblicklich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, der man etwas Schwefelsäure beigemischt hat, wird durch Chlorwasser oder Chlorgas zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Scheinbar giebt in allen diesen Fällen das Chlor Sauerstoff ab, es wirkt oxydirend. Die Oxydation erfolgt aber durch Wasserzersetzung. Wo immer Chlor, Wasser und ein oxydirbarer Körper zusammenkommen, veranlassen, ohne Ausnahme, das vereint wirkende Vereinigungsstreben des Chlors zum Wasserstoff und des oxydirbaren Körpers zum Sauerstoff, die Zersetzung des Wassers; das Chlor bildet mit dem Wasserstoffe des Wassers Chlorwasserstoffsäure, der Sauerstoff des Wassers geht an den oxydirbaren Körper. Der Vorgang in den aufgeführten Fällen ist wie folgt:

SO_2 und Cl und 2 HO geben: HO, SO_3 und HCl,
2 FeO + Schwefelsäure und Cl und HO geben: Fe_2O_3 + Schwefelsäure und HCl.

Die zerstörende, zersetzende, Wirkung, welche das Chlor auf die meisten organischen Körper ausübt, wird begreiflich am deutlichsten an der Wirkung desselben auf Farbestoffe erkannt, weil sie hierbei in die Augen fällt. Die Farbestoffe werden dadurch entfärbt oder, wie man sagt, gebleicht, und zwar die stickstofffreien weiss, die stickstoffhaltigen gelb. Wasser, das durch Indigolösung oder Lackmustinctur gebläut ist, verliert

[1]) Jahresbericht. 1857. S. 46.

auf Zusatz von Chlorwasser sofort die blaue Farbe. Meistens entzieht entweder das Chlor bei dieser zerstörenden Wirkung den Farbestoffen Wasserstoff und zersetzt sie auf diese Weise, oder es wirkt auf oben angegebene Weise oxydirend, nämlich durch Wasserzersetzung. Man glaube ja nicht, dass das Chlor nur auf Farbestoffe wirke, es wirkt eben so kräftig auf farblose organische Stoffe, aber die Wirkung ist nicht sichtbar, ist nur durch Reagentien zu erkennen. Recht deutlich zeigt sich die Wirkung des Chlors auf organische Substanzen beim Aufbewahren von Chlorwasser in Flaschen, die mit Körken verschlossen sind, die Körke werden zerfressen; immer sind deshalb Flaschen mit Glasstöpseln zu verwenden. Interessant ist die Beobachtung Schönbeins [1]), dass die zerstörende Wirkung des Chlors (Chlorwassers) auf Indigo, durch Säuren, namentlich Salzsäure, sehr gesteigert wird.

In nicht wenigen Fällen tritt das Chlor, wenn es durch Entziehung von Wasserstoff auf organische Stoffe einwirkt, als Substitut für den entzogenen Wasserstoff ein, wodurch zahlreiche chlorhaltige organische Verbindungen, gechlorte Verbindungen, chlorhaltige Derivate, chlorhaltige Substitutionsproducte gebildet werden. Aus Essigsäure(hydrat) $C_4H_4O_4$ entsteht z. B. auf diese Weise Chloressigsäure: $C_4HCl_3O_4$. Es nehmen also 3 Aeq. Chlor aus der Essigsäure 3 Aeq. Wasserstoff weg (sie bilden damit Salzsäure) und an die Stelle der 3 Aeq. Wasserstoff treten 3 Aeq. Chlor in die Essigsäure ein.

Bemerkenswerth ist die Wirkung des Chlors auf alkalische Basen (Alkalien und alkalische Erden) bei Gegenwart von Wasser. Sie ist ganz gleich der Wirkung, welche Schwefel auf diese Basen ausübt (Schwefelleber-Process); es entstehen gleichzeitig ein Chlorid (Chlormetall) und ein Sauerstoffsalz des Chlors, nämlich entweder ein Salz der unterchlorigen Säure: ClO, oder ein Salz der Chlorsäure: ClO_5. Der Sauerstoffgehalt der Säure bedingt auch hier das Verhältniss, in welchem Chlorid und Sauerstoffsalz auftreten. Entsteht Unterchlorigsäure-Salz, so treten sie in dem Verhältnisse von 1 Aeq. zu 1 Aeq. auf; entsteht Chlorsäure-Salz, so wird auf 5 Aeq. Chlorid 1 Aeq. des Chlorsäure-Salzes gebildet; z. B.:

$$2\,(KaO, HO) \text{ und } 2\,Cl \text{ geben: } KaCl \text{ und } KaO, ClO \text{ und } 2\,HO,$$
$$6\,(KaO, HO) \text{ und } 6\,Cl \text{ geben: } 5\,KaCl \text{ und } KaO, ClO_5 \text{ und } 6\,HO.$$

Das Chlor verbindet sich also zunächst mit dem Kalium des Kaliumoxyds (des Kalis) zu Chlorkalium, der deplacirte Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern verwandelt einen Theil Chlor in Säure, die sich mit dem noch vorhandenen Kali verbindet.

Bei einer Temperatur, welche so hoch ist, dass sie das Entstehen von Unterchlorigsäure-Salzen oder Chlorsäure-Salzen nicht gestattet, weil diese bei hoher Temperatur nicht bestehen können, wird der deplacirte Sauerstoff frei. Leitet man also über glühende Metalloxyde Chlorgas, so entsteht Chlormetall (Chlorid) und Sauerstoffgas entweicht. Diejenigen Oxyde, welche durch Chlor allein so nicht zerlegt werden, werden zerlegt, wenn man sie mit Kohle innig gemengt der Einwirkung des Chlors aussetzt. Zu dem Vereinigungsstreben zwischen Metall und Chlor kommt dann noch das Vereinigungsstreben zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 478.

Auch Schwefelmetalle werden von Chlorgas in hoher Temperatur zerlegt, aber da die Verbindung des Chlors mit Schwefel beständig ist, so entstehen Chlormetall und Chlorschwefel.

Das Chlor erleidet die ausgedehnteste Verwendung, namentlich zur Darstellung verschiedener Präparate, so des Chlorschwefels, Chlorphosphors, Chlorkiesels, Chloraluminiums, Chlorkalks, chlorsauren Kalis und organischer chlorhaltiger Verbindungen. Dass das Chlorwasser als Medicament dient und in chemischen Laboratorien benutzt wird, wenn nur kleine Mengen von Chlor nöthig sind, wurde schon oben angedeutet. Sind grössere Mengen von Chlor erforderlich, so kommt Chlorgas zur Anwendung.

Früher war das Chlor das Bleichmittel für Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen, Papier) und wurde es auch zur Zerstörung von üblen Gerüchen und von Ansteckungsstoffen verwandt. Wie nämlich das Chlor auf organische Farbestoffe zersetzend wirkt, so wirkt es auch auf organische Riechstoffe, auf Miasmen und Contagien, welche ebenfalls aus organischen Körpern bestehen. Um mit Chlor zu bleichen, legte man die Stoffe in Chlorwasser, das aber sehr verdünnt sein musste, theils damit es nicht die Arbeiter belästigte, theils weil es concentrirt auch auf die Faser zersetzend einwirkt, die Haltbarkeit der Stoffe gefährdet. Auch jetzt noch wird bisweilen auf diese Weise gebleicht. Nach der, wenn nöthig, wiederholten Behandlung mit Chlor, welche abwechselnd mit der Behandlung in einem alkalischen Bade (Lösung) stattfindet, müssen die Stoffe schliesslich stets in ein alkalisches Bad (z. B. Sodalösung) und in ein Bad von Antichlor kommen, als welches unterschwefligsaures oder schwefligsaures Natron dienen. Dadurch wird jede Spur von wirksamem, von zerstörendem, Chlor und von der entstandenen Salzsäure beseitigt, welche sonst die Stoffe mit der Zeit mürbe machen. Als man diese Vorsichtsmaassregel noch nicht anwandte, kam mittelst Chlor gebleichtes Papier in den Handel, das nach einigen Jahren zerfiel.

Um üble Gerüche und Ansteckungsstoffe zu zerstören, entwickelte man in den betreffenden Räumen Chlorgas, indem man in einer irdenen Schale ein Gemisch von Kochsalz und Braunstein mit Schwefelsäure übergoss (Morveau'sche Räucherungen). Früher, als die Salzsäure noch nicht so billig war, wie jetzt, dienten ganz allgemein Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure zur Entwicklung von Chlorgas. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz entsteht Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure): $NaCl$ und HO, SO_3 geben HCl und NaO, SO_3; der dem Kochsalze beigemengte Braunstein wirkt nun in oben erläuterter Weise auf die Salzsäure. 3 Kochsalz, 3 Braunstein, 8 Schwefelsäure, mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt, sind ein passendes Verhältniss. Nur ganz ausnahmsweise kann es jetzt noch vorkommen, dass auf diesem Wege Chlorgas bereitet wird.

Für die oben genannten Zwecke, zum Bleichen u. s. w. tritt jetzt in der Regel an die Stelle des Chlors, eine Chlorverbindung, die unterchlorige Säure: ClO, und zwar mit vollkommenem Rechte. Die unterchlorige Säure wirkt für alle diese Zwecke wie Chlor, sie belästigt aber nicht die Arbeiter, wie das Chlor, und es lassen sich Salze derselben, aus denen sie leicht frei gemacht werden kann, in fester Form darstellen, also in einer für den Handel geeigneten Form. Diese Salze sind in den sogenannten Bleichsalzen (Chlorkalk, Chlornatron) enthalten und zu deren Darstellung dient, wie schon gesagt, vorzugsweise das Chlor (siehe unterchlorige Säure).

Am vortheilhaftesten können die Präparate, zu deren Bereitung Chlorgas erforderlich ist, in den Sodafabriken dargestellt werden, weil in diesen Salzsäure in höchst bedeutender Menge als Nebenproduct abfällt und es keine bessere Verwerthung der grossen Massen dieser Säure giebt. Das Chlor wird nämlich in diesen Fabriken ebenfalls aus Salzsäure und zwar mittelst Braunstein entwickelt. Die Apparate, welche zur Entwickelung dienen, sind bei dem chlorsauren Kali (II, 2, S. 233) und bei dem Chlorkalk (II, 2, S. 537) abgebildet und beschrieben. Sehr gebräuchlich sind als Entwickelungsgefässe geräumige Ballons aus hart gebranntem Steinzeug, wie sie Fig. 164 veranschaulicht. Man giebt die Salzsäure in die Ballons, so dass diese etwa zur Hälfte davon gefüllt werden und hängt dann in dieselben einen siebartig durchlöcherten Cylinder aus Steinzeug (*M*), in welchem sich der Braunstein in Stücken befindet. Zwei Löcher oben an dem Cylinder dienen zum Einhängen und Herausheben des Cylinders mittelst der Zange Fig. 165. Nach Beschickung des Ballons wird der Deckel (*N*) aufgekittet. Die Gasleitungsröhren, durch welche das Chlorgas in die Reinigungs-Apparate und aus diesen an den Ort der Verwendung geführt wird, müssen schon vorher in Ordnung gebracht sein, da die Gasentwickelung sogleich beginnt. Natürlich ist die zweite Tubulatur durch einen Steinzeugstöpsel geschlossen.

Fig. 164.

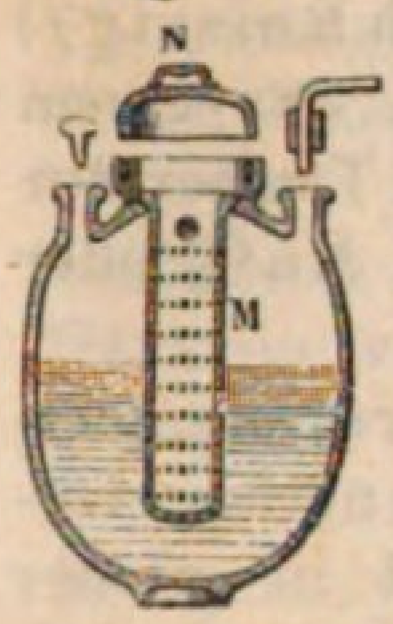
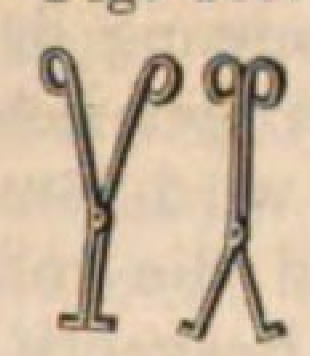


Fig. 165.



Die Ballons stehen reihenweis in vierseitigen, ausgemauerten Vertiefungen, welche, nach dem Einsetzen der Ballons, oben durch getheerte an die Ballons anschliessende und zu verkittende Holzbohlen gedeckt sind und werden durch Dampf erhitzt, den man in die so gebildete Kammer leitet. Oder die Ballons kommen in vierseitige Bleipfannen zu stehen, deren Boden auf Gusseisenplatten ruht, welche von einem Feuer bestrichen werden, deren Seitenwände aber von Mauerwerk umgeben und gehalten sind. In die Pfanne kommt eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium und Chlormangan, so dass also die Ballons in einem Bade erhitzt werden.

Das aus den Ballons tretende Gas lässt man, ehe es zur Verwendung kommt, durch leere Ballons gehen, um den Wasserdampf möglichst zu verdichten, auch wohl durch Ballons mit Braunstein in Stücken, um die Salzsäure zu entfernen. Recht zweckmässig ist die Einschaltung von zweihalsigen Glasflaschen mit etwas Wasser, unmittelbar hinter den Entwickelungs-Ballons, weil man in diesen den Gang der Gasentwickelung zu erkennen vermag. Nach Beendigung der Operation werden die Cylinder *M* aus den Ballons gehoben, der rückständige Braunstein in denselben wird abgespühlt, der aufgelöste Braunstein ergänzt. Die Chlormanganlösung wird aus den Ballons gegossen, oder abgezogen, und Salzsäure für dieselbe eingegossen.

Anstatt der Steinzeug-Ballons dienen zur Chlorentwickelung auch vierseitige Kästen aus getheertem Sandstein, in denen der Braunstein auf einem Roste liegt. Sie werden, nachdem die Salzsäure eingegossen, entweder von Aussen durch Dampf erwärmt, oder man lässt den Dampf unmittelbar in dieselben treten (II, 2, S. 538).

In der Regel wird die Lösung von Chlormangan, welche bei der Entwickelung von Chlor, aus Salzsäure durch Braunstein, in den Entwickelungs-

gefässen zurückbleibt, nicht benutzt; wo indess Heizmaterial sehr billig ist und Braunstein nicht billig, kann es vortheilhaft sein, aus derselben ein für die Chlorentwickelung wieder geeignetes Manganoxyd darzustellen. Diese Regeneration des Braunsteins, — so nennt man wohl den Process, — gründet sich darauf, dass kohlensaures Manganoxydul, wenn es bei Zutritt der Luft längere Zeit hindurch auf etwa 300° C. erhitzt wird, ein solches Oxyd liefert. Das kohlensaure Manganoxydul entlässt nämlich die Kohlensäure, und das zurückbleibende Manganoxydul nimmt aus der Luft Sauerstoff auf. Es entsteht indess niemals Mangansuperoxyd (MnO_2), sondern der Rückstand ist stets ärmer an Sauerstoff als dies, entspricht nach Reissig [1]) der Formel: Mn_3O_5, das ist: $MnO, 2MnO_2$ oder Mn_2O_3, MnO_2, was einem Gehalte von 73 Proc. Superoxyd gleichkommt. Bei höherer Temperatur verliert dies Oxyd Sauerstoff; es bleibt Mn_3O_4, das ist: $2MnO, MnO_2$ oder MnO, Mn_2O_3.

Aus der Chlormanganlösung muss also zunächst kohlensaures Manganoxydul dargestellt werden. Man giebt zu derselben, wenn nöthig verdünnt, in grossen Behältern, nach und nach Kalkmilch, erst in solcher Menge, als zum Neutralisiren der vorhandenen freien Säure erfordert wird, und dann, unter tüchtigem Umrühren, noch so viel, als zur Zersetzung des ebenfalls immer vorhandenen Eisenchlorids nöthig ist. In einer gemischten Lösung von Chlormangan (Manganchlorür) und Eisenchlorid wird nämlich durch Kalk das letztere früher zersetzt, als das erstere, und die vollständige Abscheidung des Eisens als Oxydhydrat ist leicht durch Reagentien zu erkennen.

Nachdem sich das Eisenoxydhydrat abgelagert hat, zieht man die klare Flüssigkeit ab, bringt sie in einen cylindrischen Siedekessel, der einem Dampfkessel gleicht, aber mit einem Rührer versehen ist, setzt eine, zur Zersetzung des Chlormangans ausreichende Menge sehr fein gemahlenen und in Wasser aufgeschlämmten kohlensauren Kalks hinzu und erhitzt den Kessel so, dass der Ueberdruck in demselben 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären beträgt. Nach etwa 24 Stunden, während welcher der Rührer häufig in Thätigkeit zu setzen ist, hat die Umsetzung des Manganchlorürs und kohlensauren Kalks zu Chlorcalcium und kohlensaurem Manganoxydul — welche unter gewöhnlichem Drucke nicht erfolgt — stattgefunden [2]).

Man zieht nunmehr die trübe Flüssigkeit aus dem Kessel ab, lässt das kohlensaure Manganoxydul sich ablagern, zieht die Chlorcalciumlösung davon ab, wäscht es gut aus, presst es aus, trocknet es unvollständig auf Eisenplatten und erhitzt es in einer Art von Muffelofen bei der eben angegebenen Temperatur, unter bisweiligem Besprengen mit Wasser.

Das vorstehende Verfahren zur Regeneration des Braunsteins wird in der Fabrik von Tennant in Glasgow befolgt; die interessante Zersetzung des Chlormangans durch kohlensauren Kalk unter erhöhtem Drucke rührt von Dunlop her.

Wenn man, nach Binks und Macqueen, die auf oben angegebene Weise von Eisen befreite Chlormanganlösung, nach und nach zu erhitzter

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 27.

2) So Hofmann in den *Reports*; nach Kestner (Wagner's Jahresbericht 1858, S. 122) wird der Druck auf 4 Atmosphären gesteigert und erfolgt dann die Umsetzung in etwa 3 Stunden. Die *Reports* und Wagner's Jahresbericht enthalten Alles, was die Regeneration des Braunsteins betrifft.

Kalkmilch giebt, durch welche heisse Luft (100 bis 300° C.) geleitet wird, so verwandelt die letztere das durch die Kalkmilch ausgeschiedene Manganoxydulhydrat in Mangansuperoxyd. Auch kohlensaures Manganoxydul soll so in Superoxyd verwandelt werden. Wahrscheinlich entsteht aber in diesen Fällen nicht reines Superoxyd, sondern Manganoxydhydrat oder eine Verbindung von Manganoxydul und Mangansuperoxyd. Die feine Zertheilung, in welcher sich das Oxyd befindet, macht, dass es beim Uebergiessen mit Salzsäure das Chlor sehr stürmisch entwickelt. Es wird daher, um es zu dichten, feucht stark gepresst, oder mit einer heissen gesättigten Chlormanganlösung getränkt, welche beim Erkalten das Pulver zu einer festen Masse zusammenkittet.

Gatty verdampft den Rückstand von der Chlorbereitung zur Syrupsconsistenz, giebt salpetersaures Natron zu und trocknet ein. Das bleibende Gemenge von Manganchlorür und salpetersaurem Natron giebt, in eisernen Cylindern erhitzt, Untersalpetersäure, welche in die Bleikammer der Schwefelsäurefabrik geleitet wird, und hinterlässt ein Gemenge von Kochsalz und Manganoxyd, aus welchem ersteres durch Wasser zu entfernen ist. Kuhlmann fand, dass der Sauerstoffgehalt des resultirenden Oxyds einem Gehalte von etwa 65 Proc. Superoxyd entsprach. Pean St. Gilles [1]) fand das Oxyd chlorhaltig, entsprechend der Verbindung: $MnCl, 3\,Mn_2O_3$ (Oxychlorid). Wahrscheinlich hat das Oxyd eine verschiedene Zusammensetzung, je nach dem Verhältnisse, in welchem Manganchlorür und salpetersaures Natron erhitzt werden und je nach der Temperatur, bis zu welcher man erhitzt.

Von anderen Methoden, das Chlorgas aus der Salzsäure zu erhalten, mag noch die Anwendung von chromsaurem Kalk anstatt des Braunsteins erwähnt werden. Die Chromsäure des Kalksalzes setzt sich mit der Salzsäure auf ähnliche Weise um, wie das Mangansuperoxyd, es entstehen Chromchlorid und Wasser und Chlor wird frei: $2\,CrO_3$ und $6\,HCl$ geben: Cr_2Cl_3 und $6\,HO$ und $3\,Cl$. Selbstverständlich wird der Kalk des chromsauren Kalks von der Salzsäure in Chlorcalcium umgewandelt; es müssen also auf 2 Aeq. chromsauren Kalk 8 Aeq. Salzsäure genommen werden. Aus dem Rückstande fällt man durch Kalkmilch Chromoxydhydrat, welches, wenn es mit einer hinreichenden Menge Kalk eingetrocknet wird, ein Gemenge liefert, das in einem Flammofen calcinirt, wieder zu chromsaurem Kalk wird: $2\,CaO$ und Cr_2O_3 und $3\,O$ geben: $2\,(CaO, CrO_3)$. Das Chromoxyd nimmt also aus der Luft Sauerstoff auf und die entstehende Chromsäure giebt ihn dann an den Wasserstoff der Salzsäure ab.

Oxland [2]) hat vorgeschlagen, das Chlorgas für die technische Verwendung desselben auf die Weise darzustellen, dass man Chlorwasserstoffsäuregas mit atmosphärischer Luft gemengt durch Cylinder leitet, in denen Ziegelsteine oder Bimsstein im Glühen erhalten werden. Der Wasserstoff des Chlorwasserstoffsäuregases wird durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt und es tritt Chlorgas gemengt mit Stickstoffgas auf. Um etwa dabei befindliches unzersetztes Chlorwasserstoffsäuregas zu entfernen, lässt man das Gasgemenge durch Wasser gehen, dann leitet man es an den Ort seiner Verwendung.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 123. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 192.

Das Verfahren, Chlorgas aus einem Gemenge von Natronsalpeter und Kochsalz durch Schwefelsäure zu entwickeln, ist schon bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure erwähnt worden (Seite 539).

Mit der Ermittelung des Aequivalents (Atomgewichts) des Chlors haben sich ausgezeichnete Chemiker beschäftigt, Berzelius, Marignac, Maumené, Stas[1]). Das Atomgewicht des Chlors möglichst genau zu kennen ist von der grössten Wichtigkeit, da von dessen Betrage die Atomgewichte vieler anderen Elemente abhängig werden. Das Chlor lässt sich nämlich in vielen Verbindungen, z. B. in den Metallchloriden, ausserordentlich genau quantitativ bestimmen, wie wir unten sehen werden; man berechnet deshalb sehr häufig aus der Zusammensetzung eines Chlorids das Atomgewicht des mit dem Chlor verbundenen Elements. Wäre es möglich, das Atomgewicht des Silbers direct vom Sauerstoff, oder von dem mit Genauigkeit ermittelten Atomgewichte eines anderen Elements abzuleiten, so hätte die Ermittlung des Atomgewichts des Chlors nicht die mindeste Schwierigkeit, da sich die Zusammensetzung des Chlorsilbers mit Genauigkeit direct auf die Weise finden lässt, dass man ermittelt, wie viel Chlorsilber aus einer gewogenen Menge Silber resultirt, oder dass man ermittelt, wie viel das Chlorsilber Silber hinterlässt, wenn es in Wasserstoffgas erhitzt wird. Die im Chlorsilber gefundenen Mengen von Silber und Chlor stehen im Verhältniss der Atomgewichte der beiden Elemente, da man dem Chlorsilber die Formel: $AgCl$ zu geben berechtigt ist. Leider lässt sich aber das Atomgewicht des Silbers auf angegebene Weise nicht mit Genauigkeit bestimmen.

Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, die Chlorwasserstoffsäure, entsteht aus der Vereinigung von 1 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas. Da man nun mit vollem Rechte der Chlorwasserstoffsäure die Formel: HCl geben kann, so müssen die Atomgewichte des Wasserstoffs und des Chlors sich zu einander verhalten, wie die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas, also wie die specifischen Gewichte der beiden Gase. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist zu 0,06926 gefunden worden, das des Chlorgases zu 2,47; 1 Vol. Chlorgas wiegt danach 35,66 mal soviel, als 1 Vol. Wasserstoff wiegt, und setzt man das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, so ist danach das Atomgewicht des Chlors 35,66. Nun wissen wir aber, dass es ausserordentlich schwierig ist, die specifischen Gewichte der Gase genau zu ermitteln, so schwierig, dass wir die gefundenen specifischen Gewichte nach den Atomgewichten corrigiren; deshalb legen wir der so für das Atomgewicht des Chlors gefundenen Zahl keinen grossen Werth bei. Das zur Ermittlung des Atomgewichts des Chlors bislang stets befolgte sinnreiche Verfahren ist zuerst von Berzelius angewandt worden; es ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein sehr indirectes Verfahren, das bei seiner Ausführung die grösste Sorgfalt verlangt.

In der begründeten Voraussetzung, dass das chlorsaure Kali nach der Formel: KaO, ClO_5 oder $KaClO_6$ zusammengesetzt sei, enthält das Salz 1 At. Kalium, 1 At. Chlor und 6 At. Sauerstoff. Beim hinreichend starken Glühen

[1]) Marignac, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 180; Maumené, Ebend. Bd. LX, S. 174; Stas, Ebend. I. Supplement, S. 62.

gehen bekanntlich aus dem Salze die 6 At. Sauerstoff weg und es bleibt Chlorkalium: KaCl zurück. Man kann also durch Glühen des Salzes das Atomgewicht des Chlorkaliums erfahren, denn das Gewicht von 6 At. Sauerstoff (48) verhält sich zu dem Atomgewichte des Chlorkaliums, wie die weggegangene Menge Sauerstoff zu der zurückbleibenden Menge von Chlorkalium. Wie durch Glühen wird das Salz auch durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorkalium umgewandelt; auch auf diese Weise lässt sich daher die Menge Chlorkalium und die Menge Sauerstoff in demselben finden.

Nach den Versuchen von Stas enthält nun das chlorsaure Kali 39,1572 Proc. Sauerstoff, 60,8428 Proc. Kalium und Chlor. Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Chlorkaliums zu 74,58, denn: 39,1572 : 60,8428 = 48 (6 O) ; 74,58 (KaCl).

Das Chlor des Chlorkaliums lässt sich mit Leichtigkeit auf Silber übertragen. Giebt man nämlich zu einer Salpetersäure-Lösung von Silber eine Lösung von Chlorkalium, so fällt Chlorsilber: AgCl nieder. Der Versuch ist nun leicht so auszuführen, dass man die Menge des Silbers erfährt, welche von 1 At. Chlorkalium als Chlorsilber gefällt wird, und diese Menge ist begreiflich 1 At. Silber. Stas fand, dass von 1 At. Chlorkalium (74,58) 107,93 Silber gefällt werden; es brauchten nämlich 100 Silber durchschnittlich 69,103 Chlorkalium und 69,103 : 100 = 74,58 : 107,93. Das Atomgewicht des Silbers ist also 107,93.

Es lässt sich nun ferner leicht finden, wie viel Chlor sich mit 1 At. Silber verbindet und diese Menge ist das Gewicht von 1 At. Chlor, da eben das Chlorsilber nach der Formel: AgCl zusammengesetzt ist. 100 Silber, in Salpetersäure gelöst, lieferten Stas, bei der Fällung der Lösung mit Salzsäure, 132,85 Chlorsilber. Danach kommen im Chlorsilber auf 100 Silber 32,85 Chlor und verbinden sich mit 107,93 Silber (1 At.) 35,45 Chlor, welche also das Atomgewicht des Chlors sind.

Zieht man von dem oben gefundenen Atomgewichte des Chlorkaliums: 74,58 das Gewicht von 1 At. Chlor ab (35,45), so bleibt als Rest, die mit 1 At. Chlor verbundene Menge Kalium, das ist das Gewicht von 1 At. Kalium. Es ist danach 39,23. Durch die eben beschriebenen Versuche ist also nicht allein das Atomgewicht des Chlors, sondern auch das des Silbers und des Kaliums gefunden worden.

Es leuchtet ein, dass die Versuche der verschiedenen Chemiker nicht genau dasselbe Resultat ergeben haben. So erhielt z. B. Marignac aus 100 chlorsaurem Kali nicht, wie Stas, 60,8428 Chlorkalium, sondern 60,839 Chlorkalium; Maumené gar nur 60,791 Chlorkalium. Die Versuche zur Ermittlung des Atomgewichts des Silbers ergaben Marignac die Zahl 107,973; und das Atomgewicht des Chlors wurde von ihm zu 35,46 gefunden, also so gut wie gleich der Zahl, welche Stas fand. Für gewöhnliche Zwecke kann es daher zu 35,5 genommen werden [1]).

Zur Erkennung und Bestimmung des Chlors. — Freies Chlor ist leicht an dem Geruche, an seiner bleichenden Wirkung auf Lackmuspapier und Indigolösung und an seiner bläuenden Wirkung auf Jodkaliumkleisterpapier zu erkennen.

In den Chloriden, auch dem Wasserstoffchloride, der Chlorwasserstoff-

[1]) Vergleiche auch Laurent, Pharm. Centralbl. 1849, S. 565.

säure, wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd erkannt. Eine Lösung dieses Salzes bringt nämlich in Lösungen der Chloride einen weissen, beim Schütteln und Umrühren zu käsigen Flocken zusammengehenden Niederschlag hervor. Der Niederschlag, welcher sich am Lichte violett färbt — das ähnliche Cyansilber bleibt weiss — ist in verdünnten Säuren unlöslich, aber löslich in Ammoniakflüssigkeit. Sind nur Spuren von Chlorid vorhanden, so werden die Lösungen durch das Reagens weisslich opalisirend. In Wasser unlösliche Chloride muss man, für die Prüfung, mit Natronlauge, oder einer Lösung von kohlensaurem Natron digeriren; die von dem Metalloxyde oder kohlensaurem Metalloxyde abfiltrirte Flüssigkeit enthält Chlornatrium und giebt, nachdem sie durch Salpetersäure angesäuert ist, mit Silberlösung die Reaction.

Auch mittelst des Löthrohrs lassen sich Chloride erkennen. Bringt man in eine Perle von Phosphorsalz, welche durch Kupferoxyd grün gefärbt ist, ein Chlorid, so wird beim Daraufblasen die Flamme blau, von Chlorkupfer.

Die quantitative Bestimmung des freien Chlors, so des Chlors im Chlorwasser, ist auf verschiedene Weise zu bewerkstelligen. Es dienen dazu alle die chlorometrischen Methoden, welche bei Chlorkalk ausführlich beschrieben sind (II, 2, S. 542 u. f.). Lässt man z. B. das Chlorwasser, natürlich in abgewogener, oder pipettirter Menge, in Jodkaliumlösung fliessen, so entsteht eine braune Flüssigkeit. Das Chlor macht nämlich eine äquivalente Menge Jod frei und dies bleibt in der Jodkaliumlösung gelöst. Die Menge des freigemachten Jods ist nun sehr leicht durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu bestimmen, welche man durch Auflösen von 24,8 Grm. des reinen krystallisirten Salzes zu 1 Liter bereitet hat ($^1/_{10}$ Lösung). Man lässt aus der Bürette vorsichtig von dieser Lösung in die braune Flüssigkeit einfliessen, bis diese entfärbt ist. Jedes verbrauchte CC. der Lösung zeigt 0,00355 Grm. Chlor an. Hat man also zur Prüfung 10 CC. des Chlorwassers genommen [1]), welche gleich 10 Grm. gesetzt werden können, und hat man 15 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht, so sind in den 10 CC. (oder 10 Grm.) des Chlorwassers $0,00355 \,.\, 15 = 0,053$ Grm. Chlor enthalten; in 100 Grm. also 0,53 Grm. Der Gehalt des Chlorwassers an Chlor beträgt daher 0,53 Procent.

Apotheker, welche nicht mit der Maassanalyse vertraut sind, und welche sich lieber des Medicinalgewichts als des Grammgewichts bedienen, können den Chlorgehalt des Chlorwassers auf folgende Weise finden. Man wägt eine Unze (480 Gran) des Chlorwassers in ein Becherglas, worin sich, zur Verdünnung, schon einige Unzen Wasser, mit etwas Salzsäure angesäuert, befinden. Man giebt nun von einer abgewogenen Menge reinen Eisenvitriols, nach und nach und vorsichtig so lange in das verdünnte Chlorwasser, bis eine, mit dem dünnen, zum Umrühren dienenden Glasstabe herausgenommene Probe, in einem Tropfen einer Lösung von rothem Blutlaugensalz, die

[1]) Wenn man Chlorwasser in eine Pipette saugen will, so muss man auf diese, mittelst einer Kautschukröhre, eine Röhre stecken, welche zwischen Baumwolle-Pfropfen ein gepulvertes Gemenge von gelöschtem Kalk und Glaubersalz enthält, oder feuchte Stücken Kalihydrat. Man wird sonst Chlorgas einathmen, was so nun in der Röhre zurückgehalten wird. Die Kautschukröhre erhält einen Quetschhahn, um die Pipette oben schliessen und das Wasser erst bis zur Marke und dann völlig ablassen zu können (siehe Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, bei Chlor).

man auf einen Porzellanteller gesprengt hat, eben anfängt einen blauen Niederschlag hervorzubringen, als Beweis, dass eine Spur des Eisensalzes überschüssig zugesetzt ist. Das Chlor verwandelt nämlich das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz (resp. Chlorid) und zwar werden 7,83 Thle. Eisenvitriol durch 1 Thl. Chlor in Oxydsalz umgewandelt. Man wägt nun nach beendetem Versuche den nicht verbrauchten Eisenvitriol und erfährt so die verbrauchte Menge. Diese durch 7,8 dividirt ergiebt die Anzahl der Grane Chlor in der Unze Chlorwasser, woraus man, wenn man will, den Procentgehalt berechnen kann. Angenommen es seien 14 Gran Eisenvitriol verbraucht worden, so enthält das Chlorwasser in der Unze $\frac{14}{7,8} = 1,8$ Gran Chlor, also 0,375 Proc. (480 : 1,8 = 100 : 0,375). Man benutzt zu diesem Versuche am besten den mit Weingeist gefällten Eisenvitriol (II, 2, S. 547).

Die Preussische und Hannoversche Pharmacopoe bestimmen nur das Minimum an Chlor, was das Chlorwasser der Apotheken enthalten darf. Die erstere verlangt, dass 100 Thle. Chlorwasser das Eisenoxydul in 4 Thln. schwefelsauren Eisenoxydul-Ammon vollständig oxydiren, dass nämlich nach Zugabe von 4 Thln. schwefelsauren Eisenoxydul-Ammon zu 100 Thln. Chlorwasser, eine Flüssigkeit entstehe, welche auf die (verdünnte) rothe Lösung von übermangansaurem Kali nicht mehr entfärbend wirke, was eben das Zeichen ist, dass sie nicht mehr Eisenoxydulsalz enthält. Das Minimum des Chlorgehalts im Chlorwasser ist hiernach 0,366 Proc. — Die Hannoversche Pharmacopoe verlangt, dass eine Unze Chlorwasser 18 bis 20 Gran Eisenvitriol vollkommen oxydire, nämlich eine Flüssigkeit gebe, welche eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes nicht blau färbe. Danach soll das Chlorwasser als Minimum 0,5 Proc. Chlor enthalten [1]).

Früher geschah die quantitative Bestimmung des Chlors im Chlorwasser gewöhnlich auf die Weise, dass man eine gewogene Menge des Wassers mit Ammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse versetzte, die Flüssigkeit dann mit Salpetersäure ansäuerte und nun das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd fällte (siehe unten). Man glaubte nämlich, dass beim Vermischen von Chlorwasser und Ammoniakflüssigkeit nur Chlorammonium entstehe, unter Freiwerden von Stickstoff (H_3N und $3\,Cl = 3\,HCl$ und N; dann $3\,HCl$ und $3\,H_3N = 3\,H_4NCl$). Genauere Untersuchungen haben aber ergeben, dass das Chlor auf Ammoniakflüssigkeit, wie auf Natronlauge wirkt, dass nämlich neben Chlorammonium auch unterchlorigsaures und chlorsaures Ammon gebildet wird (Schönbein, Weltzien). Das Verfahren ist also nicht brauchbar.

Die quantitative Bestimmung des Chlors in Chloriden geschieht fast ohne Ausnahme durch Fällung desselben als Chlorsilber. Man giebt zu den zu fällenden Lösungen, welche, wenn sie nicht sauer sind, mit Salpetersäure angesäuert werden müssen, eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so lange dadurch noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, sammelt denselben auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn und bestimmt sein Gewicht. 100 Chlorsilber enthalten 24,724 Chlor. Sowohl

[1]) Ich habe bei Apotheken-Revisionen in, der Färbung nach recht starkem Chlorwasser, nur selten den von der Preussischen Pharmacopoe verlangten Gehalt gefunden; Chlorwasser, was so stark ist, wie es die Hannoversche Pharmacopoe fordert, wird deshalb noch seltener anzutreffen sein.

beim Fällen, als auch beim Auswaschen und Trocknen muss das Licht abgehalten werden, da das Chlorsilber durch Licht eine Veränderung erleidet, welche sich durch Dunkelfärbung zu erkennen giebt. Wenn man, nach der Fällung in einem Becherglase, die Flüssigkeit sehr tüchtig durchrührt und sie dann längere Zeit stehen lässt (im Dunkeln), so lagert sich das Chlorsilber in einer Weise ab, dass die darüber stehende klare Flüssigkeit sehr vollständig abgegossen werden kann. Dann bringt man das Chlorsilber auf das Filter und wäscht es aus. Nach dem Trocknen schüttet man davon in einen Porzellantiegel, soviel als sich von dem Filter ablösen lässt, das Filter mit dem Reste verbrennt man für sich, den Rückstand (die Asche) giebt man ebenfalls in den Porzellantiegel, tröpfelt in diesen einige Tropfen Salpetersäure, erwärmt, setzt dann einige Tropfen Salzsäure zu und erhitzt nun vorsichtig nach und nach bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers. Nach dem Erkalten wird gewogen. Das Befeuchten mit Salpetersäure und Salzsäure hat den Zweck, das beim Verbrennen des Filters etwa reducirte Silber wieder in Chlorsilber umzuwandeln. Diese Art und Weise der Gewichtsbestimmung des Chlorsilbers hat das Unangenehme, dass das im Tiegel befindliche, angeschmolzene Chlorsilber nicht anders aus demselben zu entfernen ist, als dass man den Tiegel mit Wasser füllt, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, und dass man dann auf das Chlorsilber Stücken Zink oder Eisen legt. Es entstehen allmälig Chlorzink oder Chloreisen, welche in Lösung gehen, und Silber bleibt in schwammigen Zustande zurück. Dies kann dann leicht, schliesslich mit Hülfe von Salpetersäure, aus dem Tiegel gebracht werden. Die Gewichtsbestimmung unter Anwendung von zwei Filtern (einem Tarafilter) giebt ebenfalls sehr genaue Resultate, wenn man sachverständig arbeitet, die Wägung nur nach völligem Erkalten der Filter (über Schwefelsäure) vornimmt und beiden Filtern bei der Wägung möglichst gleiche Oberfläche giebt (Seite 262).

Weit bequemer und genauer lässt sich die quantitative Bestimmung des Chlors in Chloriden auf maassanalytischem Wege bewerkstelligen. Man lässt zu der Lösung der Chloride aus einer Quetschhahn-Bürette Zehntel-Silberlösung fliessen, bis nicht mehr Chlorsilber gefällt wird. Jedes verbrauchte CC. der Silberlösung zeigt 0,00355 Grm. (0,003546 Grm.) Chlor an. Die zu fällende Flüssigkeit befindet sich bei dem Versuche in einer Flasche, so dass sie tüchtig geschüttelt werden kann, sie klärt sich dadurch vollkommen, so dass leicht zu erkennen ist, ob beim Eintröpfeln der Silberlösung noch eine Trübung entsteht. Bis diese nicht mehr sich zeigt, wird Silberlösung zugelassen. Man muss sehr vorsichtig arbeiten und macht zweckmässig stets einen zweiten Versuch, bei welchem man sehr annähernd die im ersten Versuche verbrauchte Menge der Silberlösung auf einmal einfliessen lässt und dann den Versuch durch Tropfen der Silberlösung beendet.

Für farblose Lösungen von Chloriden, in denen durch chromsaures Kali keine Fällung entsteht, also z. B. in Lösungen der Alkalimetallchloride, wendet man bei der angegebenen maassanalytischen Bestimmung des Chlors sehr zweckmässig chromsaures Kali als Indicator an, das heisst, als Mittel, das Ende der Fällung zu erkennen (Mohr). Man setzt der zu fällenden Flüssigkeit, welche, wie auch die Silberlösung, vollkommen neutral sein, eventuell mit kohlensaurem Natron neutralisirt werden muss, 4 bis 5 Tropfen kalt gesättigter Lösung von neutralem (gelben) chromsauren Kali zu und

lässt nun aus der Bürette so lange von der Silberlösung einfliessen und eintröpfeln, unter starkem Umrühren, bis der weisse Niederschlag von Chlorsilber und auch die Flüssigkeit eben eine röthliche Färbung erhalten, ein Beweis, dass eine Spur rothes chromsaures Silberoxyd bleibend vorhanden ist. So lange nämlich noch Chlorid in der Lösung sich befindet, setzt sich das beim Eintröpfeln der Silberlösung, an der Einfallstelle entstehende rothe chromsaure Silberoxyd, beim Umrühren, mit dem Chloride um, zu farblosem Chlorsilber und chromsaurem Kali; erst wenn die letzte Spur des Chlorids zersetzt ist, tritt bleibende Röthung ein (Seite 266).

Die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Chlors ist natürlich vor Allem von der Richtigkeit der Zehntel-Silberlösung abhängig. Zur Darstellung derselben werden 17 Grm. ($^1/_{10}$ Aeq.) völlig reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein) zu 1 Liter gelöst. Die Lösung prüft man aber vor ihrer Verwendung auf den richtigen Titre. Man macht sich eine Zehntel-Kochsalzlösung, durch Lösen von 5,85 Grm. völlig reinen und trocknen Kochsalzes zu 1 Liter. Von dieser Lösung pipettirt man 10, 20 oder 30 CC. ab und lässt resp. 10, 20, 30 CC. der Silberlösung zufliessen. Nach tüchtigem Durchrühren darf die über dem ausgeschiedenen Chlorsilber stehende Flüssigkeit weder Chlor noch Silber enthalten, darf also eine Probe derselben nicht durch Silberlösung, eine andere Probe nicht durch Kochsalzlösung getrübt werden. Sind nämlich die beiden Lösungen genau Zehntel-Lösungen, so zersetzen sich gleiche Volumina derselben wechselseitig vollständig. Sollte sich in der Flüssigkeit noch eine Spur Chlor finden, so wäre die Zehntel-Silberlösung zu schwach, man muss derselben noch ein paar Tropfen concentrirter Silberlösung zusetzen und dann den Versuch wiederholen. Wäre etwas Silber überschüssig, so muss man, im Gegentheil, der Silberlösung etwas Wasser zusetzen, sie etwas verdünnen. Wie viel man von der concentrirten Silberlösung oder vom Wasser zu nehmen hat, ergiebt sich aus der Stärke der Chlorreaction oder Silberreaction; es kann sich bei der Silberlösung immer nur höchstens um einige Tropfen, beim Wasser um einige CC. handeln. Der Geübte kommt nach ein Paar Versuchen zu dem gewünschten Ziele.

Verbindungen des Chlors.

Bei den Elementen, welche bis zum Chlor dem Sauerstoffe gefolgt sind, also dem Wasserstoffe, dem Stickstoffe, dem Schwefel, dem Selen, wurden stets deren Verbindungen mit Sauerstoff zuerst betrachtet. Bei dem Chlor ist es indess zweckmässiger, die Verbindung mit Wasserstoff zuerst kennen zu lernen.

Verbindung mit Wasserstoff.

Es ist mit Sicherheit nur eine Verbindung des Chlors mit Wasserstoff bekannt, die Verbindung: HCl, die Chlorwasserstoffsäure, der Typus, das Muster der Classe von Säuren, welche wir Wasserstoffsäuren nennen. Vielleicht existirt noch eine zweite, chlorreichere Verbindung.

Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure. — Formel: HCl ($^vH_2{}^vCl_2$); Atomgew. und Aeq. 36,5 oder 456,25. — In 100: Wasserstoff 2,74, Chlor 97,26.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, stark saures Gas, das von Wasser in sehr bedeutender Menge absorbirt wird. Priestley erhielt die Säure zuerst im Jahre 1772 im gasförmigen Zustande, früher glaubte man sie sei flüssig und diese flüssige wasserhaltige Säure war schon in älterer Zeit gekannt. Sie wurde Salzgeist, Kochsalzsäure, Salzsäure genannt, weil Kochsalz das Material zu ihrer Bereitung war, wie es noch jetzt ist. Der lateinische Name war *Spiritus Salis* oder *Acidum muriaticum* (von *murias*, Seesalz), jetzt heisst sie *Acidum hydrochloratum*, aber der deutsche Name Salzsäure hat von dem Namen Chlorwasserstoffsäure nicht verdrängt werden können. Bis zum Jahre 1810 galt die Säure für die Sauerstoffsäure eines unbekannten Elements Murium (Seite 651); Davy bewies 1810, dass sie aus Chlor und Wasserstoff bestehe. Sie ist eine bei chemischen Arbeiten ausserordentlich häufig gebrauchte Säure.

In der Natur kommt die Chlorwasserstoffsäure unter den Exhalationen einiger Vulcane vor und gelangt so in Quellen dieser Vulcane.

Wie schon oben (Seite 661) gesagt wurde, können sich Chlor und Wasserstoff direct zu Chlorwasserstoffsäure verbinden. Mischt man nämlich gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mit einander, so erfolgt zwar im Dunkeln keine chemische Vereinigung, aber schon bei gewöhnlichem Tageslichte geht die Vereinigung allmälig vor sich, das Gasgemisch verliert die gelbliche Farbe und ändert sich vollständig in Chlorwasserstoffsäuregas um, und in directem Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung unter heftiger Explosion. Um diese ohne Gefahr zu zeigen, lässt man die beiden Gase in einer weissen Flasche, die mit einer Hülle von Pappe umgeben ist, über dem erwärmten Wasser der pneumatischen Wanne zusammentreten, verschliesst die Flasche unter dem Wasser mit einem Korke und schleudert sie bei hellem Sonnenscheine aus der Hülle ins Freie. Auch elektrisches Licht soll die Vereinigung herbeiführen, und sie wird durch den elektrischen Funken und eine Temperatur von 150° C. eingeleitet.

Bei der Vereinigung der beiden Gase findet keine Volumveränderung statt, 1 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas geben 2 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas.

Wasserstoffgas verbrennt in Chlorgas zu Chlorwasserstoffsäure. Für diesen Versuch zündet man das, aus einer langen, unten aufwärts gebogenen Gasleitungsröhre lebhaft ausströmende Wasserstoffgas an (Fig. 166) und senkt die Flamme, die Entwickelungsflasche mit der Hand haltend, nach und nach in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder ein. Die Flamme vergrössert sich, wird grünlich, und man sieht weisse Nebel von Chlorwaserstoffsäure entstehen (Bussy).

Fig. 166.



In Folge des grossen Vereinigungsstrebens zwischen Chlor und Wasserstoff entsteht fast immer Chlorwasserstoffsäure, wenn Chlor mit wasserstoffhaltigen Körpern zusammentrifft; selbst Wasser wird unter Mitwirkung von Sonnenlicht durch Chlor zerlegt (S. 630).

Man bereitet Chlorwasserstoffsäuregas stets dadurch, dass man auf Kochsalz (Chlornatrium) Schwefelsäurehydrat einwirken lässt. Um kleine Mengen des Gases, z. B. zu Vorlesungs-Versuchen darzustellen, übergiesst man das Kochsalz in einem Kochfläschchen mit englischer Schwefelsäure, die mit $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, setzt das Gasleitungsrohr auf (Fig. 167) und erwärmt gelinde mit der Spirituslampe, indem man die Flasche mit der Hand hält. Sobald das Gas aus der Mündung des Gasleitungsrohrs hervorkommt, bildet es mit der Feuchtigkeit der Luft weisse, saure Nebel; kann man annehmen, dass es die Luft aus dem Entwickelungsgefässe vollständig verdrängt habe, so lässt man es über Quecksilber in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre treten. Ueber Wasser kann es nicht gesammelt werden, weil es, wie schon gesagt, von diesem in sehr bedeutender Menge absorbirt wird.

Fig. 167.



Auf welche Weise beim Zusammentreffen von Kochsalz und Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure auftritt, ist schon bei Chlor (Seite 654) erläutert worden. Der Wasserstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure und das Natrium des Chlornatriums vertauschen die Plätze, es entstehen schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix} NaCl \\ HO, SO_3 \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} HCl \\ NaO, SO_3. \end{matrix}$$

Man kann sagen, die Neigung der Schwefelsäure, mit einer starken Base ein Salz zu bilden, veranlasst das Natrium, sich mit dem Sauerstoffe des Wassers zu einer Base zu verbinden (praedisponirendes Vereinigungsstreben); der freiwerdende Wasserstoff und das freiwerdende Chlor vereinigen sich zu Chlorwasserstoffsäure [1]).

Von den Apparaten zur Bereitung grösserer Mengen des Gases und dem Verhältnisse, in welchem die Materialien zu nehmen sind, wird unten die Rede sein.

Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos, riecht stechend sauer, reagirt stark sauer auf Lackmus und bildet an der Luft, mit deren Feuchtigkeit, Nebelbläschen. Es kann nicht eingeathmet werden, erregt heftigen Husten. Es ist nicht brennbar und kann Verbrennung nicht unterhalten; brennende Körper erlöschen darin; die Flamme einer brennenden Kerze wird vor dem Verlöschen grünlich gesäumt. Die Verbindung der beiden Elemente ist in demselben eine sehr innige, das Gas wird nicht zerlegt, wenn man es durch stark glühende Röhren leitet, auch nicht wenn diese Kohle enthalten. Wird es aber, mit Luft gemengt, durch glühende Räume geleitet, so verbrennt der Sauerstoff der Luft den Wasserstoff und es wird Chlor frei (Oxland, S. 667).

Das specifische Gewicht des Gases ist grösser als das der atmosphärischen Luft; es ist von Dalton 1,23, von Biot und Arago 1,247, von Buff 1,255 gefunden worden. Das berechnete specif. Gewicht ist 1,261; 1 Liter wiegt 1,632 Grm. Man kann Gefässe auf die Weise mit dem Gase füllen,

1) Schwefelwasserstoffprocess, S. 654 Anmerkung.

dass man es durch ein Gasleitungsrohr auf den Boden derselben leitet; es verdrängt die Luft.

Viele Metalle zersetzen das Chlorwasserstoffsäuregas, theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur (Kalium, Zink); sie verbinden sich mit dem Chlor und der Wasserstoff wird frei (z. B. HCl und M geben: MCl und H). Das Volumen des freiwerdenden Wasserstoffgases beträgt die Hälfte vom Volumen des Chlorwasserstoffsäuregases. Metalloxyde geben mit dem Gase Chlormetalle und Wasser (z. B. HCl und MO geben: MCl und HO), einige unter Erglühen.

Durch starken Druck und grosse Kälte kann das Chlorwasserstoffsäuregas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, deren specifisches Gewicht grösser ist, als das des Wassers. Die Verdichtung geschieht auf die Weise, dass man das Gas mittelst einer Pumpe in eine Glasröhre presst, welche durch eine Kältemischung aus starrer Kohlensäure und Aether erkältet wird (Faraday), oder dass man in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre Kochsalz und Schwefelsäure aufeinander wirken lässt. Die Röhre muss so gebogen sein, dass bis nach dem Zuschmelzen das Kochsalz und die Säure getrennt bleiben. Faraday [1]) beobachtete folgende Spannkraft des verflüssigten Gases.

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 73,33	1,80	— 17,78	15,04
56,67	4,02	6,67	21,09
51,11	5,08	1,11	25,32
41,11	7,40	0,00	26,20
30,00	10,66	+ 4,44	30,67.

Man sieht, dass das Gas zu den sehr schwierig verdichtbaren Gasen gehört, dass also die Operation der Verdichtung gefahrvoll ist.

Das Absorptionsvermögen des Wassers für Chlorwasserstoffsäuregas ist sehr bedeutend. Bringt man zu dem in der Glasröhre über Quecksilber befindlichen Gase ein Stückchen Eis, oder etwas Wasser (mittelst einer Pipette eingeblasen), so wird das Gas in einigen Augenblicken vollständig absorbirt, wenn das Gas völlig frei von Luft ist. Oeffnet man eine mit dem Gase gefüllte Flasche unter Wasser, so steigt das Wasser in dieselbe wie in einem luftleeren Raum, so schnell erfolgt die Absorption. Sehr gut lässt sich das energische Absorbirtwerden des Gases von Wasser, durch die in Fig. 168 abgebildete, beim Ammoniakgase zu demselben Zwecke dienende Vorrichtung zeigen (Seite 452). Man füllt die Flasche *A* auf die Weise mit dem Chlorwasserstoffsäuregase, dass man das Gas durch ein hinreichend langes Gasleitungsrohr bis auf den Boden der aufrecht stehenden trocknen Flasche leitet. Die atmosphärische Luft wird durch das specifisch schwerere Gas verdrängt (siehe oben). Sobald an der Mündung der Flasche starke Nebel sich zeigen, als Beweis, dass die Flasche mit dem Gase gefüllt ist, verschliesst man sie mit dem Korke, in welchem die Glasröhre befestigt ist, deren eine Spitze, nämlich die im Innern der Flasche, offen, die andere zugeschmolzen ist. Man stellt dann die Flasche so über ein Becherglas mit kaltem Wasser, wie es aus der Abbildung ersichtlich ist, und bricht, mittelst einer Zange, die Spitze unter Wasser ab. Das Wasser

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 155.

dringt ein, bildet anfangs einen dünnen Strahl, schliesslich eine Garbe und die Flasche füllt sich sehr rasch. Der Versuch macht sich desto schöner, je mehr frei von Luft das Gas ist.

Fig. 168.



Bei 0° C. nimmt 1 Vol. Wasser ohngefähr 500 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas auf, bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als 400 Vol. Mit dieser älteren Angabe von Davy und Thomson stimmen die Resultate der neueren Versuche von Roscoe und Dittmar [1]). Nach diesen absorbirt 1 Grm. Wasser bei 760^{mm} Barometerstand

bei 0° C.	0,825 Grm. Gas	bei 30° C.	0,673 Grm. Gas
„ 4° C.	0,804 „ „	„ 40° C.	0,633 „ „
„ 10° C.	0,772 „ „	„ 50° C.	0,596 „ „
„ 20° C.	0,721 „ „	„ 60° C.	0,561 „ „

0,825 Grm. Gas sind 505° CC. Gas bei 0° C.
0,721 Grm. Gas sind 440° CC. Gas bei 0° C.

Die Lösung des Gases in Wasser, welche durch Einleiten des Gases in kaltes Wasser erhalten wird [2]) ist die unter dem Namen Chlorwasserstoffsäure oder, üblicher, Salzsäure gehende Flüssigkeit. Ihr specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers und um so grösser, je concentrirter, je reicher an Säure sie ist. Die concentrirteste Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur und guter Abkühlung des Absorptionswassers zu erhalten steht, hat nahezu das specifische Gewicht 1,2.

Ueber den Gehalt der flüssigen Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten liegen Tabellen von Ure und E. Davy vor.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 336.

[2]) Man mache in dem Vortrage hier schon den Versuch, lasse das in dem kleinen Apparate, Fig. 167, entwickelte Gas in Wasser treten.

Tabelle von Ure; Temperatur 15° C.

Specif. Gew.	Proc. Salzsäure.	Proc. Chlor.	Specif. Gew.	Proc. Salzsäure.	Proc. Chlor.
1,2000	40,777	39,675	1,1000	20, 88	19,837
1,1982	40,369	38,278	1,0980	19,980	19,440
1,1964	39,961	38,882	1,0960	19,572	19,044
1,1946	39,554	38,485	1,0939	19,165	18,647
1,1928	39,146	38,089	1,0919	18,757	18,250
1,1910	38,738	37,692	1,0899	18,349	17,854
1,1893	38,330	37,296	1,0879	17,941	17,457
1,1875	37,923	36,900	1,0859	17,534	17,060
1,1857	37,516	36,503	1,0838	17,126	16,664
1,1846	37,108	36,107	1,0818	16,718	16,267
1,1822	36,700	35,707	1,0798	16,310	15,870
1,1802	36,292	35,310	1,0778	15,902	15,474
1,1782	35,884	34,913	1,0758	15,494	15,077
1,1762	35,476	34,517	1,0738	15,087	14,680
1,1741	35,068	34,121	1,0718	14,679	14,284
1,1721	34,660	33,724	1,0697	14,271	13,887
1,1701	34,252	33,328	1,0677	13,863	13,490
1,1681	33,845	32,931	1,0657	13,456	13,094
1,1661	33,437	32,535	1,0637	13,049	12,697
1,1641	33,029	32,136	1,0617	12,641	12,300
1,1620	32,621	31,746	1,0597	12,233	11,903
1,1599	32,213	31,343	1,0577	11,825	11,506
1,1578	31,805	30,946	1,0557	11,418	11,109
1,1557	31,398	30,550	1,0537	11,010	10,712
1,1537	30,990	30,153	1,0517	10,602	10,316
1,1515	30,582	29,757	1,0497	10,194	9,919
1,1494	30,174	29,361	1,0477	9,786	9,522
1,1473	29,767	28,964	1,0457	9,379	9,126
1,1452	29,359	28,567	1,0437	8,971	8,729
1,1431	28,951	28,171	1,0417	8,563	8,332
1,1410	28,544	27,772	1,0397	8,155	7,935
1,1389	28,136	27,376	1,0377	7,747	7,538
1,1369	27,728	26,979	1,0357	7,340	7,141
1,1349	27,321	26,583	1,0337	6,932	6,745
1,1328	26,913	26,186	1,0318	6,524	6,348
1,1308	26,505	25,789	1,0298	6,116	5,951
1,1287	26,098	25,392	1,0279	5,709	5,554
1,1267	25,690	24,996	1,0259	5,301	5,158
1,1247	25,282	24,599	1,0239	4,893	4,762
1,1226	24,874	24,202	1,0220	4,486	4,365
1,1206	24,466	23,805	1,0200	4,078	3,968
1,1185	24,058	23,408	1,0180	3,670	3,571
1,1164	23,650	23,012	1,0160	3,262	3,174
1,1143	23,342	22,615	1,0140	2,854	2,778
1,1123	22,834	22,218	1,0120	2,447	2,381
1,1102	22,426	21,822	1,0100	2,039	1,984
1,1082	22,019	21,425	1,0080	1,631	1,588
1,1061	21,611	21,028	1,0060	1,124	1,191
1,1041	21,203	20,632	1,0040	0,816	0,795
1,1020	20,796	20,235	1,0020	0,408	0,397

Tabelle von Davy; Temperatur 15° C.

Specif. Gew.	Proc. Säure.	Specif. Gew.	Proc. Säure.	Specif. Gew.	Proc. Säure.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,06
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

Die flüssige Säure reagirt ausserordentlich stark sauer, concentrirt ist sie ätzend sauer. Ihre chemischen Wirkungen sind die des Chlorwasserstoffsäuregases. Sie löst verschiedene Metalle unter Entwicklung von Wasserstoffgas, indem lösliche Chlormetalle (Chloride) entstehen, verwandelt Metalloxyde, unter Bildung von Wasser, in Chlormetalle, die in Lösung gehen, wenn sie löslich sind, giebt mit vielen Schwefelmetallen Chlormetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (z. B. FeS und HCl = FeCl und HS). Mit Superoxyden, überhaupt Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff theilweis lose gebunden enthalten, liefert sie Chlorgas.

Die sehr concentrirte Säure lässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Gas abdunsten, sie raucht an der Luft. Sehr bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Sie giebt dabei anfangs feuchtes Gas aus, bis ihr specifisches Gewicht auf ohngefähr 1,145 herabgekommen und ihr Siedepunkt auf 100° C. gestiegen ist, wo dann mit dem Gase gleichzeitig so viel Wasserdampf auftritt, dass beide zusammen, bei guter Abkühlung, z. B. in einer gut gekühlten Vorlage, zu höchst concentrirter Salzsäure (1,19 specif. Gewicht verdichtet werden (Otto). Die Menge des Wasserdampfs wird dann immer grösser und der Siedepunkt steigt immer höher, bis eine Säure von 1,104 specif. Gewicht entstanden ist, welche bei ohngefähr 111° C. siedet und unverändert verdampft, also aus einer Retorte unverändert in die Vorlage überdestillirt. Diese unverändert destillirende Säure enthält 20,2 Procent Chlorwasserstoffsäure, was der Formel: HCl + 16 aq. entspricht (Bineau). Roscoe und Dittmar[1]) haben gefunden, dass diese Concentration nur für den gewöhnlichen Luftdruck (760^{mm}) gilt, dass unter sehr vermindertem Drucke die Concentration etwas grösser, unter sehr erhöhtem Drucke etwas kleiner ist. Beim Kochen unter 100^{mm} Druck war z. B. der Gehalt der rückständigen Säure 22,9 Procent, beim Kochen unter 2500^{mm} Druck 18 Procent. Lässt man concentrirte Salzsäure an der Luft verdampfen, so bleibt nach Graham eine Säure zurück, die auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure 12 Aeq. Wasser enthält.

Die Salzsäure wird für die ausgedehnte Verwendung, welche sie theils in den Laboratorien, theils für technische Zwecke erleidet, in grosser Menge dargestellt und auch in enormer Menge als Nebenproduct gewonnen. Um

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 366; Bd. CXVI, S. 213.

das praktische Verfahren der Darstellung beurtheilen zu können, ist es erforderlich, die Wechselwirkung beim Zusammenbringen von Kochsalz und Schwefelsäure und die Erscheinungen, welche sich dabei zeigen, genau zu kennen. Ausserdem müssen die Umstände gekannt sein, unter denen die Säure rein oder nicht rein resultirt.

Wenn man je 1 Aeq. Kochsalz (58) mit je 1 Aeq. englischer Schwefelsäure (53)[1]) übergiesst (10 Kochsalz, 9 Säure), so sind die Materialien in dem Verhältnisse vorhanden, dass Chlorwasserstoffsäure und neutrales schwefelsaures Natron entstehen können. Denken wir uns 2 Aeq. Kochsalz und 2 Aeq. Schwefelsäure angewandt, so stellt sich der Vorgang wie folgt dar:

$NaCl$		HCl
$NaCl$	können geben:	HCl
HO, SO_3		NaO, SO_3
HO, SO_3		NaO, SO_3

Es zeigt sich hierbei indess dieselbe Erscheinung, wie in dem Falle, wo auf 1 Aeq. Salpeter 1 Aeq. Schwefelsäure einwirkt (Seite 379 u. f.). In Folge der Neigung der Schwefelsäure und des Natrons, mit einander ein saures Salz (zweifach schwefelsaures Natron) zu bilden, entsteht dies Salz, wird daher anfangs nur die Hälfte des Kochsalzes zerlegt:

$NaCl$		HCl
$NaCl$	geben:	$NaCl$ (unzersetzt).
HO, SO_3		$\left.\begin{matrix} NaO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{matrix}\right\}$
$HO SO_3$		

Man erhält daher beim Erhitzen des Gemenges zunächst nur die Hälfte des Chlors des Kochsalzes als Chlorwasserstoffsäure. Wird dann aber die Hitze gesteigert, so wirkt das zweifach schwefelsaure Natron zersetzend (man kann sagen durch sein Schwefelsäurehydrat), auf das noch vorhandene Kochsalz, es tritt wiederum Chlorwasserstoffsäuregas auf, und schliesslich bleibt nur neutrales schwefelsaures Natron zurück, wie es oben veranschaulicht wurde. Die Zersetzung des Kochsalzes ist dann also vollständig erfolgt. Dazu bedarf es indess der Glühhitze, also einer Temperatur, welche Glasgefässe nicht ertragen können. Nimmt man auf 1 Aeq. Kochsalz $1\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefelsäure (10 Kochsalz, $13\frac{1}{2}$ Säure), so geht die Zersetzung schon viel leichter vor, und nimmt man endlich auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure (10 Kochsalz, 18 Säure), so erfolgt sie am leichtesten und bei nur wenig hoher Temperatur, da das zweifach schwefelsaure Natron ein leicht schmelzbares Salz ist.

Es gilt also als Regel, dass bei der Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas in Glasgefässen, auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure genommen werden müssen, wo dann als Endresultat der Wechselwirkung Chlorwasserstoffsäure und zweifach sehwefelsaures Natron resultiren:

$Na Cl$		$H Cl$
HO, SO_3	geben:	$\left.\begin{matrix} Na O, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{matrix}\right\}$
HO, SO_3		

Wird die Schwefelsäure unverdünnt, wenn auch nach und nach, in kleinen Antheilen, auf das Kochsalz gegeben, so ist die Reaction äusserst heftig. Es entwickelt sich dann schon in der Kälte stürmisch Chlorwasserstoffsäuregas unter starkem Schäumen und erhitzt man später, um die Zerset-

[1]) Die Säure enthält annähernd $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser.

zung zu vollenden, die Masse bis zum Schmelzen, so droht dieselbe überzusteigen wegen der zähflüssigen Beschaffenheit. Wasserdampf tritt auch gegen das Ende des Zersetzungsprocesses, ohngeachtet der ziemlich hohen Temperatur, nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge auf, da das zweifach schwefelsaure Natron das Wasser bindet (Seite 393).

Wendet man die Schwefelsäure mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser verdünnt an (Säure von 1,720 oder 1,66 specif. Gew.), so findet zwar ebenfalls noch in der Kälte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas statt — natürlich um so weniger, je mehr Wasser genommen wurde — aber die Masse schäumt weit weniger stark, wird wegen des vorhandenen Wassers leichter flüssig und steigt bei vorsichtigem Erhitzen nicht bedeutend. Auch in diesem Falle geht die Chlorwasserstoffsäure zum grössten Theil als Gas, frei von heissem Wasserdampf über, nur die letzten Antheile werden von dem Antheile Wasser, den das zweifach schwefelsaure Natron nicht bindet, zurückgehalten und treten mit dem Gase als heisser Salzsäuredampf auf.

Nimmt man endlich die Schwefelsäure mit $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser verdünnt (Säure von 1,6 specif. Gewicht), so findet in der Kälte so gut wie keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas statt, weil alles Gas in der flüssigen Masse gelöst bleibt; beim Erwärmen giebt das Gemisch Chlorwasserstoffsäuregas in reichlicher Menge, aber ein nicht unbeträchtlicher Theil des Gases geht erst beim Sieden der Masse als heisser Salzsäuredampf über.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, dass das, was vorstehend über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Kochsalz in der Kälte gesagt ist, sich auf das gewöhnliche Küchensalz und auf sehr zerkleinertes Steinsalz bezieht. Dichtes Steinsalz in grösseren Stücken kann mit concentrirter Schwefelsäure übergossen werden, ohne das stürmische Gasentwicklung stattfindet.

Die Verunreinigungen, welche sich in der englischen Schwefelsäure nicht selten finden, müssen bei der Bereitung der Salzsäure sorgfältig beachtet und entfernt werden, wenn die Säure rein werden soll. Enthält die Schwefelsäure salpetrige Säure oder Salpetersäure, so tritt neben Chlorwasserstoffsäuregas gleichzeitig Chlorgas auf. Kommt Arsen (arsenige Säure) in der Säure vor, so entsteht flüchtiges Chlorarsen und die Salzsäure wird arsenhaltig. Ist die Schwefelsäure nicht frei von schwefliger Säure, so entweicht mit dem Chlorwasserstoffgase auch diese Säure. Kochsalz, welches organische Substanzen enthält, kann ebenfalls Veranlassung sein zur Verunreinigung der Salzsäure mit schwefliger Säure, da beim Erhitzen der Schwefelsäure mit organischen Substanzen schweflige Säure gebildet wird. Kochsalz, was Eisenchlorid enthält, liefert bei nicht gehöriger Vorsicht eine mit diesem verunreinigte Säure, da das Eisenchlorid flüchtig ist. Auf welche Weise die Schwefelsäure für die Darstellung reiner Salzsäure zu reinigen ist, wurde Seite 562 angegeben. Man erhitzt die Säure zuerst mit ein wenig Papier, um die etwa vorhandene Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln und die Säuren des Stickstoffs zu zerstören, dann mischt man ihr etwas Salzsäure oder Kochsalz zu und erhitzt sie. Man entfernt so vorher das Arsen als Chlorarsen, was bei dem Salzsäureprocesse in die Salzsäure gelangen wird.

Nach dem Vorstehenden wird sich nun das praktische Verfahren zur Bereitung der Salzsäure beurtheilen lassen.

Ein einfacher Apparat zur Darstellung kleiner Mengen von Salzsäure ist Fig. 169 abgebildet. Man übergiesst in dem Kolben 10 Theile Kochsalz mit einem erkalteten Gemische aus $17\frac{1}{2}$ Theilen englischer Schwefelsäure und $5\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, und steckt den Kork mit der Gasleitungsröhre auf. Der Kolben steht in der Abbildung auf einem Gasofen, selbstverständlich kann er eben so gut auf den Ring eines Windofens gestellt werden.

Fig. 169.



Die Gasentwickelung beginnt bei gelindem Erwärmen; man lässt das Gas in eine Flasche treten, welche eben so viel kaltes destillirtes Wasser enthält, als man Kochsalz genommen hat und welche davon nur zu $\frac{2}{3}$ gefüllt ist. Durch Einstellen der Flasche in Eis oder Schnee, oder in fliessendes kaltes Wasser, sorgt man für gute Abkühlung, denn die Absorption des Gases erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Die Gasleitungsröhre darf nur wenig in das Wasser tauchen, da die entstehende flüssige Säure zu Boden sinkt. Ohngefähr $\frac{2}{3}$ des Chlorwasserstoffsäuregases gehen kalt über, dann wird das Gas mehr und mehr mit heissen Wasserdämpfen gemengt. Man unterbricht die Operation, wenn erforderliche Abkühlung nicht mehr leicht zu erreichen ist. Den Rest kann man in eine leere gut zu kühlende Flasche als verdünnte Säure abdestilliren. Da sich das Volumen des Wassers in der Absorptionsflache durch Aufnahme des Gases vergrössert, so muss die Flasche auf einem Untersatze stehen, den man nach und nach erniedrigen kann. Wenn in der Mitte des herabsteigenden Schenkels der Gasleitungsröhre eine Kugel angeblasen ist, so verhütet diese das bei unachtsamem Arbeiten eintretende Zurücksteigen der Flüssigkeit der Absorptionsflasche in den Kolben. Die Kugel nimmt dann, vorausgesetzt, dass die Röhre nur wenig in die Flüssigkeit taucht, die ganze Menge der aufsteigenden Flüssigkeit auf, und hierauf dringt Luft unten ein.

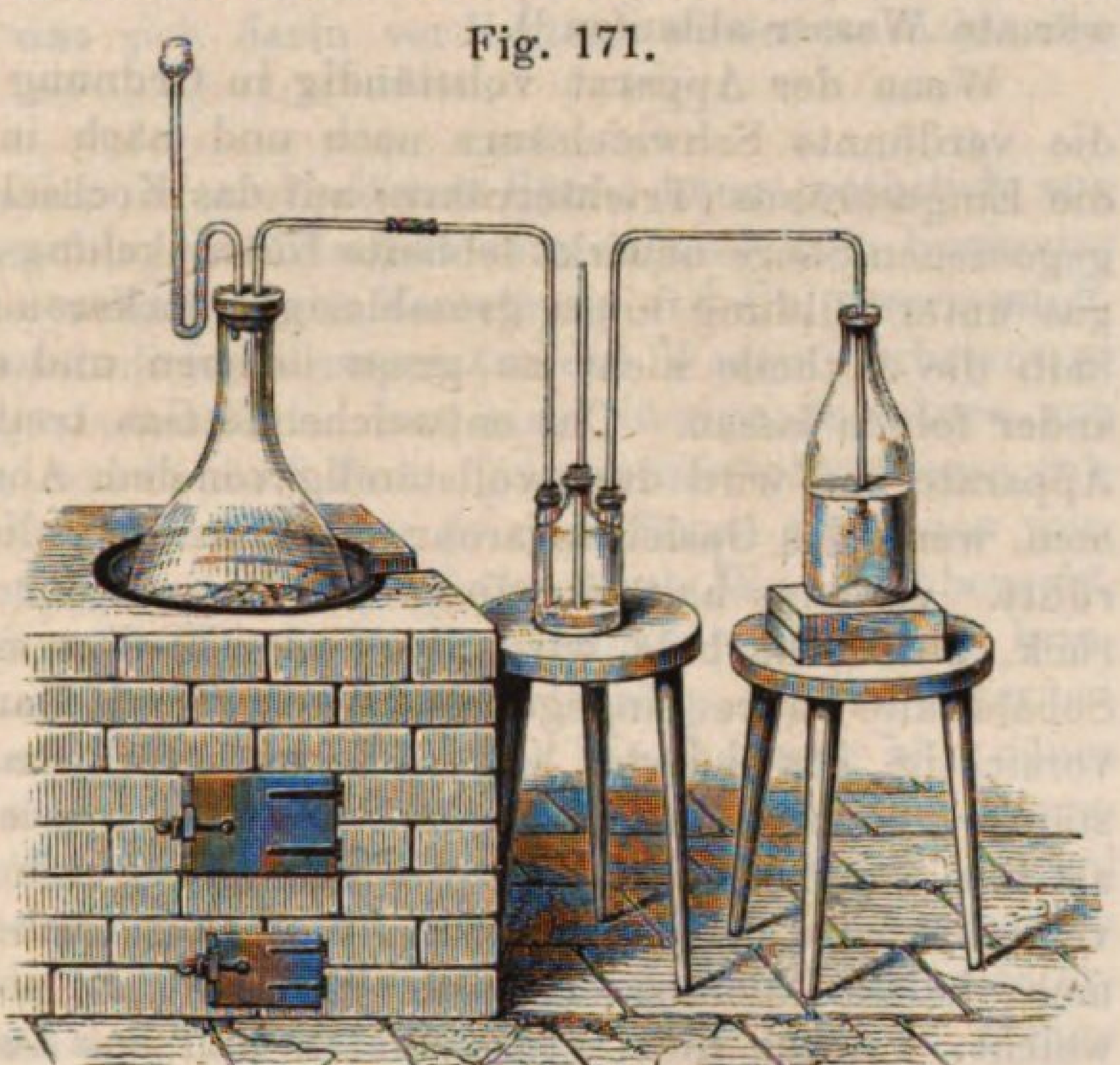
Fig. 170 und Fig. 171 zeigen ebenfalls Apparate zur Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas und zur Bereitung von Salzsäure in den Laboratorien. Sie unterscheiden sich von dem vorigen Apparate dadurch, dass der Entwickelungskolben mit einer Eingussröhre versehen ist und dass eine Waschflasche eingeschaltet ist. Durch die Eingussröhre kann man begreiflich die Schwefelsäure, nachdem der Apparat zusammengestellt ist, nach und nach eingiessen, was die Anwendung weniger stark verdünnter Säure ermöglicht. Dadurch wird, nach früherem, erreicht, dass eine grössere Menge des Chlorwasserstoffsäuregases kalt, ohne heissen Wasserdampf übergeht. Ausserdem wirkt die Eingussröhre auch als Sicherheits-

röhre; sie verhindert das Zurücksteigen der Flüssigkeit der Waschflasche in den Kolben. Die verschiedene Art und Weise den Kolben zu erhitzen

Fig. 170.

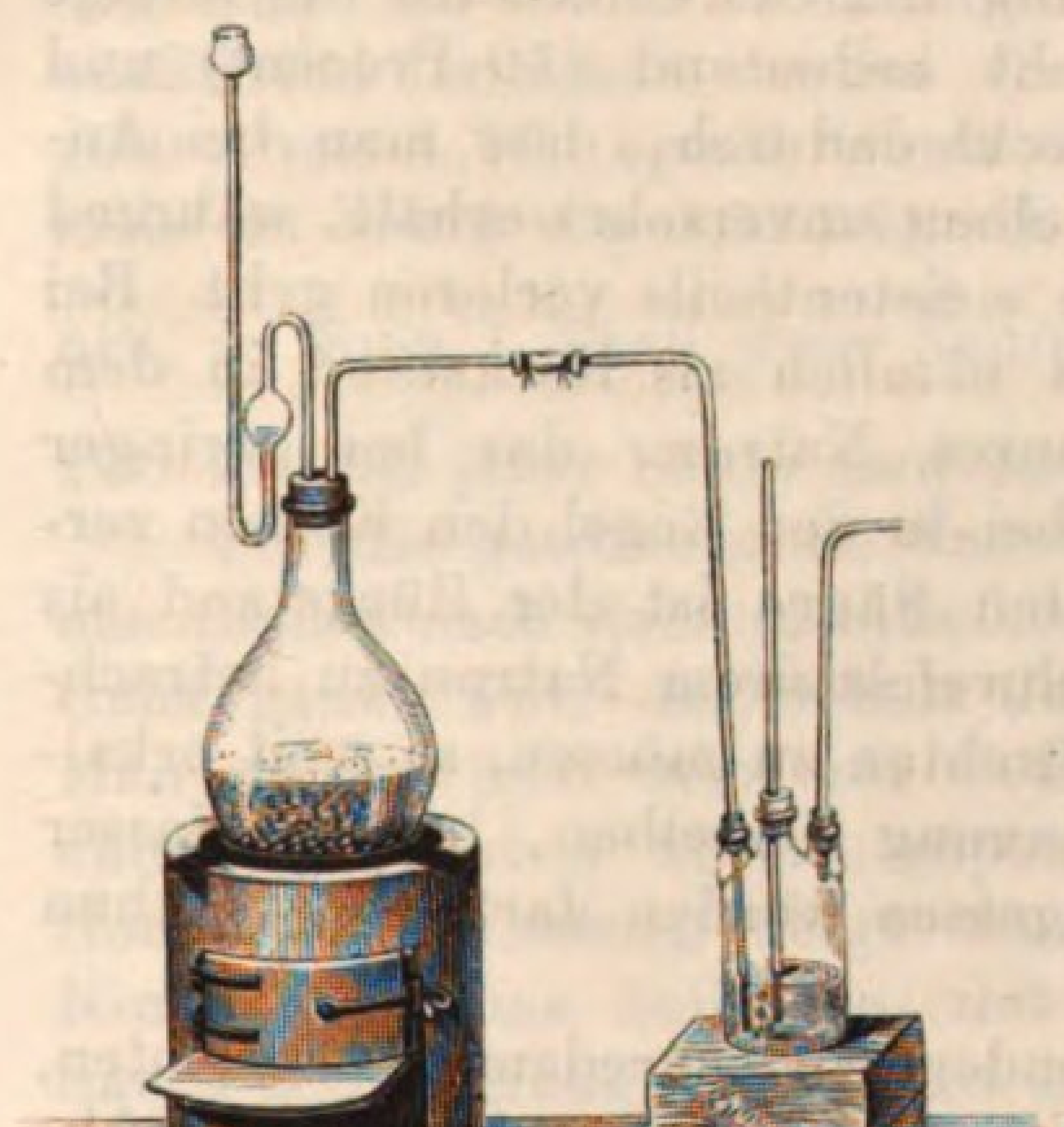


Fig. 171.



sind aus den Abbildungen verständlich. In Fig. 170 und Fig. 171 steht der Kolben im Sandbade; in Fig. 172 auf einem Windofen, statt dessen auch der Gasofen dienen kann.

Fig. 172.



Man wendet auf 10 Theile Kochsalz $17\frac{1}{2}$ Theile englische Schwefelsäure an, welche mit 4 Theilen Wasser verdünnt sind [1]). Nachdem das Kochsalz in den Kolben geschüttet ist, wird der gut passende Kork mit der Eingussröhre und der Gasleitungsröhre aufgesetzt [2]). Die Fugen, so wie der Kork, der niemals dicht genug ist, werden mit geschmolzenem Harze verstrichen, oder mit einem Harzkitte gedichtet. Sehr zweckmässig sind Stöpsel von Kautschuk. Hierauf verbindet man die Waschflasche, welche nur sehr wenig Wasser enthalten darf, mit dem Kolben und schliesslich stellt man die Absorptionsflasche unter. Wie oben angegeben, kommt diese in ein hinreichend tiefes Gefäss zu stehen, um sie in diesem durch Eis oder Schnee oder kaltes

[1]) Die Preussische Pharmacopoe lässt nur 2 Theile Wasser nehmen.

[2]) Um dem oberen Theile des Kolbenhalses für das Aufsetzen des Korkes grössere Widerstandsfähigkeit zu geben, muss man denselben mit gekleistertem Papiere mehrfach umkleben, zweckmässig auch noch dicht mit Bindfaden umwickeln. Man kittet auch wohl eine Fassung von Blei auf.

Wasser abkühlen zu können. Bei der Abkühlung durch Wasser leitet man das Wasser bis auf den Boden des Gefässes und oben lässt man das erwärmte Wasser ablaufen [1]).

Wenn der Apparat vollständig in Ordnung gebracht ist, giesst man die verdünnte Schwefelsäure nach und nach in kleinen Antheilen durch die Eingussröhre (Trichterröhre) auf das Kochsalz. Jeder Antheil der eingegossenen Säure bewirkt lebhafte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas unter Bildung eines grossblasigen lockeren Schaumes, man darf deshalb die Antheile nicht zu gross nehmen und sie nicht zu rasch auf einander folgen lassen. Das entweichende Gas treibt bald die Luft aus dem Apparate und wird dann vollständig von dem Absorptionswasser aufgenommen, wenn das Gasleitungsrohr auch nur eben die Oberfläche desselben berührt. Anfangs hält allerdings das Wasser der Waschflasche das Gas zurück, aber sehr bald wird dies so heiss, dass es das Gas wieder entlässt. Sobald alle Säure eingegossen ist, erwärmt man den Kolben, zuerst sehr vorsichtig, bis sich der lockere Schaum verloren hat, dann nach und nach stärker, bis zum vollständigen Schmelzen seines Inhalts. In dem Maasse, als das Volumen des Absorptionswassers durch die Aufnahme des Gases vermehrt wird, stellt man die Absorptionsflasche niedriger. Sobald nicht mehr kaltes Chlorwasserstoffsäuregas auftritt, sondern heisser Dampf entweicht, welcher die Leitungsröhren und das Zwischengefäss stark erhitzt, ist die Operation zu beenden. Der heisse Dampf ist keineswegs Wasserdampf allein, sondern der Dampf einer wässrigen flüssigen Salzsäure; man erleidet also streng genommen einen Verlust an Chlorwasserstoffsäure, wenn man diesen Dampf nicht zu flüssiger Säure verdichtet. Es ist indess bei der angegebenen Verdünnung der Schwefelsäure die Menge der dampfförmig auftretenden Säure nicht bedeutend (10 Procent) und der Verlust derselben wird mehr als gedeckt dadurch, dass man bei Anwendung der so verdünnten Säure den Kolben unversehrt erhält, während er bei Benutzung von concentrirter Säure meistentheils verloren geht. Bei Benutzung von concentrirter Säure bleibt nämlich als Rückstand in dem Kolben geschmolzenes saures schwefelsaures Natron, das bei geringer Temperaturerniedrigung erstarrt und dabei in der Regel den Kolben zersprengt. Bei Anwendung einer verdünnten Säure ist der Rückstand als eine concentrirte Lösung von zweifach schwefelsaurem Natron zu betrachten, welche man, ohne Krystallisation befürchten zu müssen, so weit erkalten lassen kann, dass dann, zur Verdünnung derselben, heisses Wasser durch die Trichterröhre in den Kolben gegossen werden darf, was zu thun ich angelegentlich empfehle.

Will man den schliesslich übergehenden Salzsäuredampf verdichten, die Zersetzung bis zu Ende treiben, so muss man zwischen die Absorptionsflasche und die Waschflasche einen Liebig'schen Kühlapparat einschalten, wie es bei der Bereitung der Ammoniakflüssigkeit empfohlen ist (Seite 460).

Die Anwendung eines Kolbens als Entwickelungsgefäss ist eine alte Sitte und doch erscheint in mehrfacher Hinsicht eine tubulirte Retorte zweckmässiger. In dem Tubulus lässt sich die Eingussröhre gut befestigen,

[1]) Im Laboratorium fliessendes Wasser zu haben ist nicht minder angenehm, als Gas darin zu haben.

in dem engen und starken Halse der Retorte nicht minder gut das Ableitungsrohr. Man lege die Retorte so, dass der Hals ein wenig aufwärts gerichtet ist, damit das, was sich darin verdichtet, wieder zurücklaufen kann.

Die Stärke, Concentration, der erhaltenen Säure hängt natürlich von dem Verhältnisse des vorgeschlagenen Wassers zum angewandten Kochsalze ab. 10 Kochsalz geben bei vollständiger Zersetzung 6,2 Chlorwasserstoffsäuregas. Da nun bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser höchstens so viel Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt, dass eine flüssige Salzsäure von 1,19 specif. Gew. entsteht, welche 38,3 Proc. Chlorwasserstoffsäuregas enthält, so können von 10 Kochsalz 16 einer solchen Säure gewonnen werden. In Rücksicht darauf, dass mit dem Gase etwas Wasser übergeht, würde man also nicht völlig 10 Wasser in die Absorptionsflasche zu bringen haben. Aber das Kochsalz ist nie absolut trocken, es wird ferner, wie gesagt, nicht alles Gas ausgetrieben und das Waschwasser hält Säure zurück; man bekommt daher in der Praxis von 1 Theil Kochsalz, wenn nahezu das gleiche Gewicht Wasser vorgeschlagen wird, etwa $1\frac{1}{2}$ Theil Säure von ohngefähr 1,164 specif. Gewicht. Für die meisten Verwendungen genügt Säure von 1,12 bis 1,13 specif. Gewicht, man kann daher das erhaltene Präparat noch verdünnen, oder man kann eine grössere Menge von Wasser zur Absorption des Gases benutzen, etwa $1\frac{1}{2}$ Thle. auf 1 Thl. Kochsalz.

Wie man mit Hülfe der Gehalts-Tabelle für die Säure (Seite 678) die Menge Wassers erfährt, welche einer concentrirten Säure zugegeben werden muss, um sie in verdünntere zu verwandeln, ist bei der Salpetersäure ausführlich erläutert worden (Seite 392). Angenommen, man habe eine Säure von 1,164 specif. Gewicht, also 32 Procent Gehalt, und wolle dieselbe zu Säure von 1,124 specif. Gewicht, also 25 Procent Gehalt, verdünnen, so muss 1 Theil jener Säure zu $\frac{32}{25} = 1,28$ Theilen verdünnt werden. 100 Theilen jener Säure sind 28 Theile Wasser zuzumischen.

Für die gewöhnlichen Verwendungen der Säure reicht es immer aus, den Gehalt nach dem specifischen Gewichte anzugeben und zu bestimmen. Ganz genau wird der Gehalt durch die acidimetrische Prüfung ermittelt. Man nimmt 3,65 Grm. zur Prüfung (z. B. 18,25 Grm. zu 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. pipettirt); jedes Cubikcentimeter verbrauchter Normal-Alkalilösung zeigt dann ein Procent Chlorwasserstoffsäure an. Nimmt man eine beliebige, mit Grammengewicht abgewogene Menge der Säure zur Prüfung, so erfährt man die Grammen Säure in dieser Menge, wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter der Alkalilösung mit 0,0365 multiplicirt.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die Apparate zur Entwickelung grösserer Mengen von Chlorwasserstoffsäuregas für die Bereitung flüssiger Säure, auch Anwendung finden bei der Entwickelung des Gases für andere Zwecke, z. B. wenn man zur Bereitung mancher Aetherarten eines anhaltenden Stromes Chlorwasserstoffsäuregas bedarf. Man nimmt den Kolben mit der Eingussröhre und verdünnt die Schwefelsäure mit $\frac{1}{5}$, höchstens $\frac{1}{4}$ Wasser. Muss das Gas trocken sein, so giebt man in die Waschflasche,

anstatt des Wassers, reine concentrirte Schwefelsäure, und dann lässt man es noch durch eine lange Röhre gehen, welche Chlorcalcium in Stücken enthält.

Von der Darstellung der reinen Salzsäure aus der rohen Säure des Handels und der Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas aus derselben, wird unten die Rede sein.

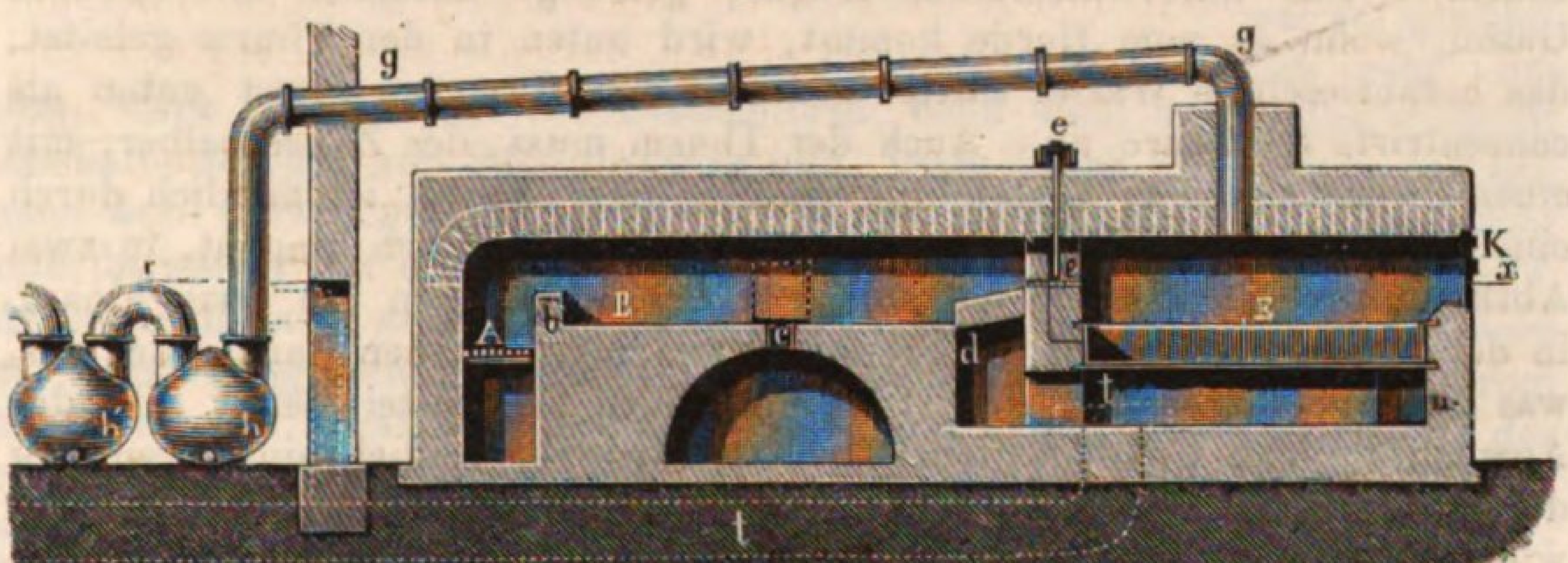
Die reine Salzsäure muss völlig farblos sein. Ob sie raucht oder nicht, hängt von der Concentration ab. Die Säure der Apotheken muss das von der Landes-Pharmacopoe vorgeschriebene specif. Gewicht und den entsprechenden Gehalt zeigen. Die Preuss. Pharmacopoe verlangt das specif. Gewicht 1,124, dem ein Gehalt von 25 Proc. entspricht. — Die Säure in einem Schälchen erwärmt, muss völlig verdampfen, darf keinen Rückstand hinterlassen (Salze). — Sie darf, verdünnt, nicht getrübt werden durch Chlorbarium (Schwefelsäure). — Sie darf nicht Goldblättchen auflösen und Jodkaliumkleister nicht blau färben (Chlor). — Sie darf, mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt, nicht Schwefelwasserstoff ausgeben; ein mit Bleizuckerlösung betupftes Papier, womit man das Glas bedeckt, darf also nicht geschwärzt werden (schweflige Säure). Aus einer mit schwefliger Säure verunreinigten Säure wird durch Zink schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt (durch Einleiten in ammoniakalische Lösung von Nitroprussidnatrium zu erkennen) und solche Säure wird, verdünnt, nicht sofort durch eine Lösung von übermangansaurem Kali geröthet. Giebt man zu Säure, welche schweflige Säure enthält, Chlorbarium und filtrirt man von dem eventuell hierbei ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab, so fällt auf Zusatz von Chlorwasser abermals schwefelsaurer Baryt nieder. Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, das Chlor und schweflige Säure einander ausschliessen, dass nicht beide zugleich vorkommen können. — Mit Schwefelwasserstoff darf die Säure auch nach längerer Zeit keinen gelben Niederschlag geben (Arsen). Enthält die Säure Chlor oder schweflige Säure oder Eisenchlorid, so scheidet sich Schwefel als fast weisser Niederschlag aus. Der Niederschlag muss jedenfalls geprüft werden, ob er Schwefelarsen ist. Zink entwickelt aus arsenhaltiger Säure arsenhaltiges Wasserstoffgas. Für die Verwendung der Säure zu gerichtlich chemischen Untersuchungen, ist es durchaus unerlässlich, selbst die sogenannte reine Säure wiederholt mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, um sicher zu sein, dass jede nachweisbare Spur von Arsen entfernt werde. — Gelbe Färbung der Säure kann von Chlor herrühren oder von Eisenchlorid, oder von organischen Substanzen. Das Eisenchlorid wird in der Säure durch Rhodankalium erkannt (röthliche Färbung). Man verdünnt nicht zu wenig der Säure in einem Becherglase mit Wasser, stellt das Glas auf weisses Papier und giebt reichlich von einer Lösung des Rhodankaliums hinzu. Die Färbung zeigt sich dann bei der geringsten Menge von Eisenchlorid [1]). Eine Spur Eisenchlorid ist die häufigste Verunreinigung der sogenannten reinen Säure. Rührt die gelbliche Färbung der Säure nicht von Chlor oder Eisenchlorid her, so wird sie durch organische Stoffe veranlasst.

[1]) Gelbes Blutlaugensalz empfiehlt sich nicht zur Prüfung, da die Lösung desselben, wenn sie lange gestanden, auch mit eisenfreier Säure eine bläuliche Färbung giebt.

Die in den Handel kommende **rohe Salzsäure** wird jetzt zum grössten Theile, ja fast alle, als Nebenproduct in den Sodafabriken gewonnen und steht deshalb äusserst niedrig im Preise. Für die Bereitung der Soda, eines Präparats, aus welchem kohlensaures Natron dargestellt wird, bedarf man nämlich des schwefelsauren Natrons und dies erhält man eben in den Sodafabriken durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure. In welchem ausgedehnten Maasse die Sodafabrikation stattfindet, mag man davon abnehmen, dass in einem Fabrikdistricte Englands (Süd-Lancashire) wöchentlich über 50000 Centner Kochsalz verarbeitet werden. Früher liess man das Chlorwasserstoffsäuregas ungenützt entweichen, aber da es die Vegetation rings umher vernichtete, so wurden die Fabrikanten verpflichtet, dasselbe unschädlich zu machen. Man leitete es entweder durch ausserordentlich hohe Schornsteine hoch in die Luft, oder man verdichtete es durch Wasser oder auf andere Weise. Jetzt wird es durch Wasser in flüssige Salzsäure verwandelt, welche zur Darstellung von chemischen Präparaten, namentlich von Chlorkalk dient. Auf welche Weise die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure in den Sodafabriken bewerkstelligt und das Chlorwasserstoffsäuregas in flüssige Säure verwandelt wird, ist bei (Soda II, 2, S. 313 u. f.) ausführlich beschrieben. Nur um vorläufig eine Ansicht von der Sache zu geben, mag hier das Folgende darüber gesagt sein.

Man zersetzt das Kochsalz [1]) durch die Schwefelsäure in sogenannten Sulfatöfen (die Fabrikanten nennen nämlich das schwefelsaure Natron Sulfat) in Pfannen, Schalen oder auf dem Herde. Der Sulfatofen, Fig. 173, ist ein Flammenofen mit zwei Abtheilungen. Von dem Feuer-

Fig. 173.



raume *A* bestreicht die Flamme, über die Feuerbrücke *b* gehend, den überwölbten Herd *B*; an dessen Ende tritt die heisse Feuerluft durch absteigende Züge *d* unter die Pfanne *E* der ebenfalls überwölbten zweiten Abtheilung, bestreicht den Boden der Pfanne, hin- und zurückgehend, und zieht schliesslich durch den Canal *t* ab. Das Kochsalz wird durch die Thür *K* in die, durch Heizen des Ofens schon angewärmte Pfanne gebracht,

[1]) Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass für technische Verwendungen nicht das für die Küche fabricirte Kochsalz dienen kann, da dies in den meisten Ländern von den Regierungen für hohen Preis verkauft wird, also gleichsam hoch besteuert ist. Man nimmt Steinsalz oder das für technische Zwecke besonders bestimmte, nicht besteuerte Salz.

die Schwefelsäure durch eine Trichterröhre im Gewölbe zufliessen gelassen. Das lebhaft sich entwickelnde Chlorwasserstoffsäuregas entweicht durch das Rohr *gg* und gelangt aus diesem in eine sehr lange Reihe von Ballons aus Steinzeug (Bombonnes), die mit Wasser etwa zur Hälfte gefüllt sind. Das Gas wird von dem Wasser vollständig absorbirt, indem es über dessen Oberfläche geht; die Röhren tauchen nicht in das Wasser ein. Der letzte Ballon steht mit einem Schornsteine in Verbindung, der für Feuerungen dient und deshalb Zug hat.

Die Temperatur der Pfanne wird nicht hoch genug, um die Zersetzung des Kochsalzes vollständig zu machen; man bringt deshalb später die Salzmasse aus der Pfanne in die vordere Abtheilung des Ofens, auf den Herd. Hierzu ist eine Schieberöffnung in der Wand zwischen beiden Abtheilungen vorhanden. Auf dem Herde wird nun das Chlorwasserstoffsäuregas vollständig ausgetrieben. Man erkennt, dass dies Gas sich der Feuerluft beimengt, mit dieser unter die Pfanne und in den Canal *t* gelangt. Auch dieser Canal steht mit einer Reihe von Ballons in Verbindung, durch welche das Gasgemenge hindurchgehen muss, ehe es in den Schornstein tritt; es giebt an das Wasser der Ballons das Chlorwasserstoffsäuregas ab.

Wie einleuchtet, ist die in den Ballons entstehende Säure nicht in allen von gleicher Beschaffenheit; die ersten Ballons dienen gleichsam als Waschflaschen, enthalten eine Säure, welche durch übergerissene und durch verflüchtigte, leicht condensirbare Substanzen verunreinigt ist.

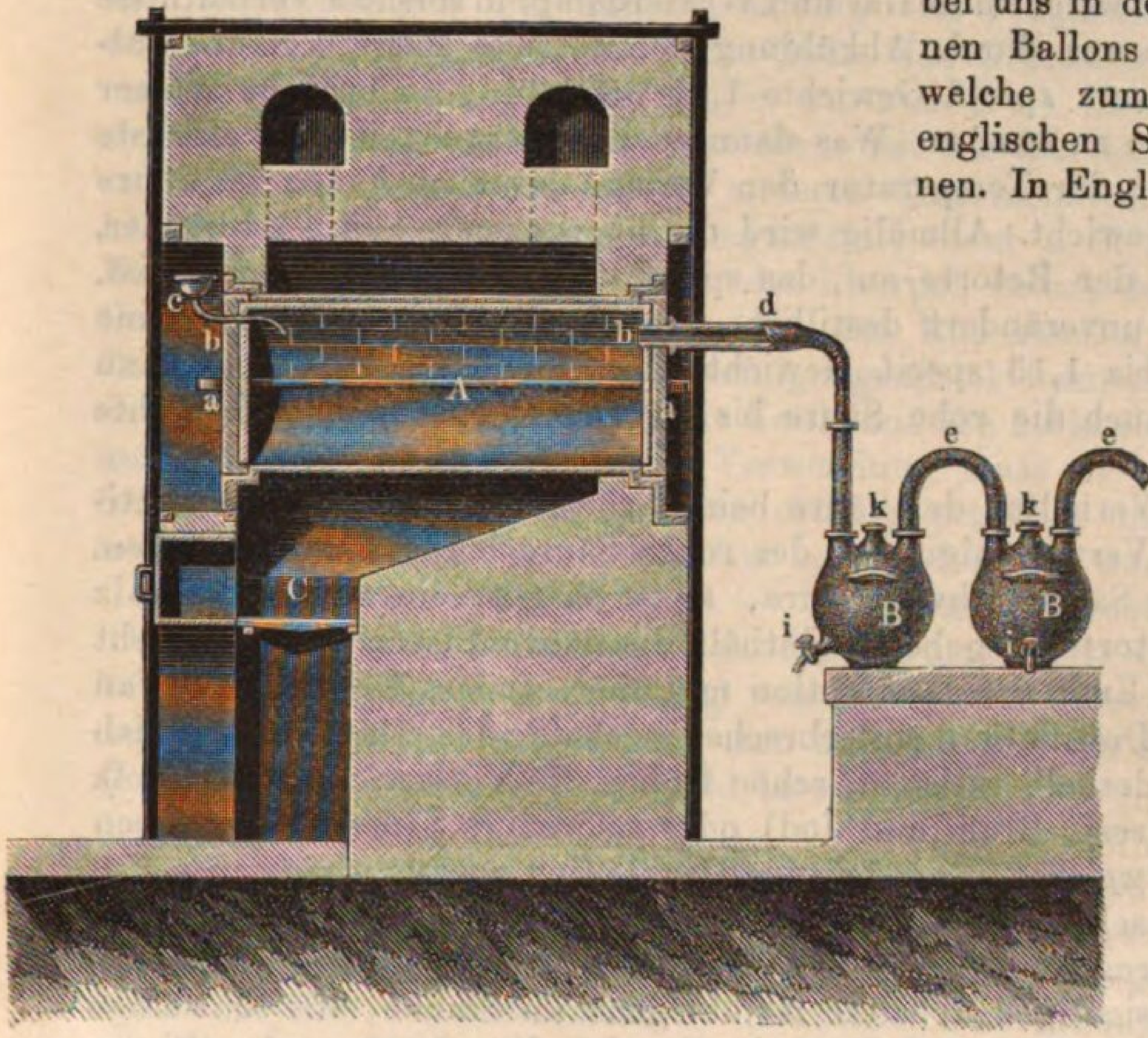
Sehr gewöhnlich sind jetzt die Ballons, als Verdichtungs-Apparate, durch einen aus getheerten Sandsteinplatten aufgeführten Thurm ersetzt, der mit Coaksstücken gefüllt ist, über welche aus einem auf dem Thurme befindlichen Wasserbehälter Wasser rieselt (Coaksthurm, Condensationsthurm). Das Chlorwasserstoffsäuregas, gemengt natürlich mit anderen Gasen, wenn es vom Herde kommt, wird unten in den Thurm geleitet; das herabrieselnde Wasser sättigt sich mit dem Gase, es fliesst unten als concentrirte Salzsäure ab. Auch der Thurm muss, des Zuges halber, mit einem Schornsteine in Verbindung stehen. Der Thurm ist nämlich durch eine senkrechte Scheidewand, welche nicht ganz bis oben hingeht, in zwei Abtheilungen getheilt, in der einen Abtheilung steigen die Gase hinauf, in der anderen gehen sie hinab und treten hier in einen Canal, der das, was nicht vom Wasser absorbirt wurde, in den Schornstein leitet. Bei der Anwendung von Condensationsthürmen würde begreiflich eine Trennung der unreineren Säure von der reineren nicht stattfinden, wenn man nicht, wie es geschieht, die Gase von dem Sulfatofen, vor ihrem Eintritt in den Thurm, durch Kästen, die Wasser enthalten, gehen liesse; diese dienen als Waschapparate.

Ehe man den fraglichen Sodaprocess kannte, für welchen jetzt so grosse Mengen von Sulfat dargestellt werden, und bei welchem so grosse Mengen von Salzsäure als Nebenproduct resultiren, bereitete man die Salzsäure für den Handel in Apparaten gleich denen, wie sie zur Darstellung von Salpetersäure dienen, Fig. 174; sie sind Seite 399 beschrieben.

Nachdem das Kochsalz in die Cylinder eingetragen und die hintere Scheibe eingesetzt ist, lässt man die Schwefelsäure durch das bleierne Trichterrohr einfliessen und zwar auf 1 Aeq. Kochsalz 1 Aeq. Säure. Das entweichende Chlorwasserstoffsäuregas geht, wie eben gelehrt, durch eine

Reihe von Wasser enthaltenden Ballons. Auch hier ist begreiflich die Säure der ersten Ballons die unreinere.

Fig. 174.



Die rohe Salzsäure kommt bei uns in den grossen gläsernen Ballons in den Handel, welche zum Versenden der englischen Schwefelsäure dienen. In England hat man versucht, sie in Fässern zu versenden, die innen mit Gutta-Percha ausgekleidet sind. Die Säure hat meistens das specif. Gewicht 1,16 bis 1,17 (20 bis 21° B.), was einem Gehalte von 32 bis 34 Proc. entspricht; sie raucht deshalb stark an der Luft. Früher war sie gewöhnlich sehr unrein, stark gelb gefärbt von Eisenchlorid, auch wohl von Chlor, enthielt namhafte Mengen von Schwefelsäure und, wenn Chlor nicht darin vorkam, auch wohl schwefliger Säure. Jetzt ist die rohe Säure des Handels oft recht rein, bisweilen frei oder fast frei von Schwefelsäure und von Eisenchlorid. Arsen kann darin nie fehlen, wenn nicht von Arsen befreite Schwefelsäure zur Darstellung benutzt wird (S. 551). Kleine Mengen von Jod und Brom kommen auch nicht eben selten vor; sie lassen sich durch Schütteln der etwas verdünnten Säure mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erkennen, welche dadurch röthlich oder gelb gefärbt werden. Von der weiteren Prüfung der Säure ist schon oben die Rede gewesen.

Wegen des sehr niedrigen Preises der rohen Salzsäure lässt sich dieselbe bisweilen mit Vortheil benutzen, um daraus durch Rectification (Destillation) reine Säure darzustellen. Die bei der Salpetersäure (Seite 383 und 384) abgebildeten Destillir-Apparate dienen dazu. Der Hals der Retorte muss in die Vorlage hineinragen und man hat für gute Abkühlung der letzteren zu sorgen. Was oben, Seite 679 über das Verhalten der Säure beim Erhitzen gesagt wurde, muss berücksichtigt werden. Da die rohe Säure ein specif. Gewicht von etwa 1,16 hat, also beim Erhitzen zuerst Gas ausgiebt, so muss man für den Fall, dass man sie unverdünnt in die Retorte bringt, ohngefähr $^1/_6$ bis $^1/_4$ vom Gewichte der angewandten Säure Wasser in die Vorlage geben, um das Gas zu absorbiren. Die Ab-

sorption wird, ausser durch gute Abkühlung, dadurch befördert, dass man die Vorlage öfters dreht, um die Wand derselben mit Flüssigkeit zu benetzen. Verdünnt man die Säure vor der Rectification bis zu dem specifischen Gewichte, bei welchem sie Gas und Wasserdampf in solchem Verhältnisse ausgiebt, dass daraus durch Abkühlung concentrirte flüssige Säure entsteht, also etwa zum specif. Gewichte 1,15 bis 1,145, so braucht Wasser nicht vorgeschlagen zu werden. Was dann zuerst übergeht, ist die stärkste Säure, welche bei der Temperatur der Vorlage bestehen kann, ist Säure von 1,19 specif. Gewicht. Allmälig wird die übergehende Säure schwächer, bis die Säure in der Retorte auf das specif. Gewicht 1,1 gekommen ist, bei welchem sie unverändert destillirt. Da für die meisten Zwecke eine Säure von 1,12 bis 1,13 specif. Gewicht hinreichend stark ist, so kann man begreiflich auch die rohe Säure bis zu diesem specifischen Gewichte verdünnen (Otto).

Neben dem Verhalten der Säure beim Erhitzen müssen für die Rectification auch die Verunreinigungen der rohen Säure berücksichtigt werden. Enthält die rohe Säure Schwefelsäure, so ist es gut, ein wenig Kochsalz mit ihr in die Retorte zu geben. Enthält die Säure Eisenchlorid, so geht davon gegen das Ende der Destillation mit über, weil es flüchtig ist. Man muss dann die Destillation unterbrechen, sobald das Destillat gelblich wird, und es ist deshalb rathsam, schon früher die Vorlage zu wechseln [1]). Kommen Chlor (resp. Brom und Jod) oder schweflige Säure in der rohen Säure vor, so entweichen diese bei der Destillation zuerst; man muss also die Vorlage wechseln. Damonte giebt an, dass man beide durch einen Strom Kohlensäuregas entfernen könne; Bolley fand dies aber nicht. Ein geübter und vorsichtiger Arbeiter ist übrigens im Stande, die schweflige Säure durch Chlorwasser, das Chlor durch schweflige Säure zu beseitigen. Aus arsenhaltiger Säure ist durch Rectification auch dann nicht völlig arsenfreie Säure zu erhalten, wenn man ihr so viel Chlorwasser zugiebt, dass sie eben anfängt danach zu riechen, dass also in ihr die arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt ist.

Es giebt noch einen andern Weg, die rohe Salzsäure zur Darstellung der reinen Säure zu benutzen. Erhitzt man die rohe Säure in dem Kolben des Apparats, welcher zur Bereitung der reinen Säure aus Kochsalz und Schwefelsäure dient (Seite 683), so entlässt sie etwa ein Drittheil ihres Gehalts an Säure gasförmig und das Gas gelangt, nachdem es durch die Waschflasche gegangen, in die Absorptionsflasche. Die rückständige Säure ist unreine verdünnte Säure, für manche Zwecke anwendbar. Giebt man zu der Säure in dem Entwickelungskolben Chlorcalcium in genügender Menge (10 Säure, 6 Chlorcalcium), so kann aus ihr fast alles Gas ausgetrieben werden. Der Rückstand, eingedampft, liefert begreiflich das Chlorcalcium wieder geeignet für den Zweck. Ein recht empfehlenswerthes Verfahren. Es versteht sich von selbst, dass das Chlorcalcium möglichst eisenfrei sein muss und so ist es durch Digestion seiner Lösung mit ein wenig Kalkhydrat leicht zu erhalten.

[1]) Ich habe vielfach versuchen lassen, das Eisen zurückzuhalten. Am günstigsten hat noch ein Zusatz von Phosphorsäure gewirkt, der aber zu kostspielig ist. Vielleicht wäre ein Zusatz von weissgebrannten Knochen anwendbar. Zinnchlorür, Zink, um das Chlorid in das nicht flüchtige Chlorür zu verwandeln, nützen nicht, die Säure wird bei der Destillation wieder gelb.

Die Salzsäure erleidet die ausgedehnteste und manchfachste Verwendung, wie schon mehrmals angedeutet. Je nach dem Zwecke kommt rohe oder reine Säure zur Verwendung. Der Chemiker benutzt die reine Säure zu Untersuchungen und zur Darstellung von Präparaten in den Fällen, wo die Verunreinigungen der rohen Säure den Gebrauch dieser unstatthaft machen (*Sulfur praecipitatum*, *Sulfur auratum* u. a.). Die rohe Säure dient zur Entwickelung von Chlor, ausserdem bei der fabrikmässigen Bereitung von Salmiak, von Zinnsalz und anderen Chlormetallen. Sie ist das am häufigsten gebrauchte saure Lösungsmittel, dient z. B. zum Auflösen der Knochenerde aus den Knochen, um den Knorpel, behufs der Darstellung von Gelatine (Leim) rein zu erhalten; in den Rübenzuckerfabriken und den Zuckerraffinerien, um der als Reinigungsmittel benutzten Knochenkohle den Kalk zu entziehen, welchen die Kohle aus den kalkhaltigen Zuckersäften aufgenommen hat. Für letztere Verwendung muss sie möglichst frei von Schwefelsäure sein, die Kohle wird sonst gypshaltig, und in Folge davon kommt beim Glühen Schwefelcalcium in dieselbe, was äussert unangenehm.

Wasserstoffsuperchlorid. — Sättigt man concentrirte Salzsäure bei 0^0 C. mit Chlorgas, so entsteht kein Chlorhydrat (Seite 659); die Flüssigkeit kann deshalb als eine Lösung von Wasserstoffsuperchlorid gelten, mit demselben Rechte, mit welchem man eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure als Wasserstoffsuperjodid betrachtet.

Es ist schon oben, Seite 651 und 654 gesagt worden, dass man früher die Salzsäure, wegen ihrer Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsäuren, z. B. der Schwefelsäure, für eine Sauerstoffsäure hielt. Sie galt als HO, MuO_2, als das Hydrat der Muriumsäure, der sauren Verbindung eines unbekannten Elements, Murium, und entsprach dem Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3, Die Wirkung der Metalle und Metalloxyde auf die Säure wurde demgemäss erklärt. Wie Schwefelsäure und Kali, schwefelsaures Kali geben, so glaubte man, dass Salzsäure und Kali salzsaures (muriumsaures) Kali gäben (HO, SO_3 und KaO, HO geben: KaO, SO_3 und $2\ HO$ —; HO, MuO_2 und KaO, HO geben: KaO, MuO_2 und $2\ HO$). Schwefelsäure und metallisches Eisen geben bekanntlich schwefelsaures Eisenoxydul und Wasserstoffgas, eben so sollten Salzsäure und Eisen salzsaures Eisenoxydul und Wasserstoffgas geben; in beiden Fällen liefert das Hydratwasser der Säure den Sauerstoff zur Oxydation des Metalls (HO, SO_3 und Fe geben: FeO, SO_3 und H; — HO, MuO_2 und Fe geben: FeO, MuO_2 und H). Die Aehnlichkeit zwischen den jetzigen Haloidsalzen und den Sauerstoffsalzen erklärte sich aus gleicher Constitution, jene waren ebenfalls Sauerstoffsalze. Das Chlor wurde als eine höhere Oxydationsstufe des Muriums betrachtet, als MuO_3, deshalb oxydirte Salzsäure genannt. Salzsäure gab danach mit Braunstein oxydirte Salzsäure und salzsaures Manganoxydul, indem 1 Aeq. Sauerstoff des Braunsteins an 1 Aeq. wasserfreie Muriumsäure (Salzsäure) trat, ein anderes Aequivalent dieser Säure sich mit dem Manganoxydul verbindet [$2\ (HO, MuO_2)$ und MnO_2 geben: MnO, MuO_2 und MuO_3 und $2\ HO$].

Als die Ansicht, dass das Chlor eine Sauerstoffverbindung sei, aufgegeben wurde, lag es sehr nahe, die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze und der so ähnlichen Chloride, so wie die der Sauerstoffsäuren und der Salzsäure, durch eine, der eben erläuterten Ansicht gerade entgegengesetzten Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen, in Uebereinstimmung

zu bringen, nämlich anzunehmen, dass die Sauerstoffsalze Haloidsalze, die Sauerstoffsäuren Wasserstoffsäuren seien. Schreibt man die Formel für schwefelsaures Natron, indem man den Sauerstoff des Natrons auf die Schwefelsäure überträgt, wie folgt: $Na(SO_4)$ und betrachtet man die Verbindung SO_4 als ein dem Chlor analoges, aber zusammengesetztes Halogen, so sind schwefelsaures Natron und Chlornatrium beide Haloidsalze. Giebt man dem Halogen: SO_4 den Namen Sulfan und das Zeichen Sa, so ist das schwefelsaure Natron Sulfannatrium: NaSa, entsprechend dem Chlornatrium: NaCl. Das Schwefelsäurehydrat ist dann: HSa, ist Sulfanwasserstoffsäure, wie die Salzsäure: HCl, Chlorwasserstoffsäure. $H(NO_6)$ ist Nitranwasserstoffsäure. Man beachte, dass hiernach die Hydrate der Sauerstoffsäuren die eigentlichen Säuren sind, dass diese Ansicht also wesentlich mit der Ansicht zusammenfällt, welcher jetzt wieder von vielen Chemikern gehuldigt wird, nach welcher nämlich den Namen Säure gewisse Wasserstoffverbindungen erhalten, aus denen Salze entstehen, wenn der Wasserstoff gegen Metalle ausgetauscht wird (Seite 367). Danach ist Salpetersäure: HNO_6 eine der Chlorwasserstoffsäure HCl entsprechende Verbindung, welche an der Stelle von Cl die Gruppe NO_6 enthält; also wie oben.

v. Bonsdorff hatte zuerst vorgeschlagen, die Verbindungen des Chlors (und der andern Halogene) mit Metallen gar nicht als Salze (Haloidsalze) zu betrachten, sondern sie, wie überhaupt die Chloride, analog den Sauerstoffverbindungen und Schwefelverbindungen in Basen und Säuren zu theilen. Diese Eintheilung der Chloride (Bromide, Fluoride u. s. w.) in solche, welche den Character von Basen haben (Chlorobasen) und solche, welche den Character von Säuren haben (Chlorosäuren), ist sicher eben so gut begründet, wie die Eintheilung der Schwefelverbindungen in Sulfobasen und Sulfosäuren. In der Verbindung: $KaCl, SnCl_2$, das Chlorkalium als die Base anzusehen, das Zinnchlorid als die Säure, ist gewiss eben so richtig, als in der Verbindung: KaS, SnS_2, das Schwefelkalium für die Base, das Zinnsulfid für die Säure zu erkennen. Was man also Doppel-Haloidsalze nennt, sind dann die einfachen Salze, sind die Chlorosalze, Fluosalze u. s. w., welche den Sauerstoffsalzen, Sulfosalzen u. s. w. entsprechen. Sie verhalten sich auch bei Zersetzungen diesen ähnlich. Giebt man z. B. zu KaCl, CuCl, also einem Salze, die Verbindung: $SnCl_2$, eine Säure, so entsteht $KaCl, SnCl_2$ und CuCl wird deplacirt. Die Lösung von Quecksilberchlorid: HgCl reagirt sauer, giebt man zu ihr eine Lösung von Chlornatrium: NaCl, so wird die saure Reaction aufgehoben. Es ändert natürlich nichts in der Sache, wenn man die Namen Säure und Base ganz aufgiebt, nur vom positiven und negativen Charakter der Verbindungen redet.

Königswasser und Chlorsalpetersäuren. — Wenn man 1 Theil concentrirte Salpetersäure und 2 bis 4 Theile concentrirte Salzsäure vermischt, oder wenn man in Salpetersäure Kochsalz oder Salmiak löst (aus denen durch Einwirkung der Säure Salzsäure gebildet wird), so entsteht eine Flüssigkeit, die sich allmälig dunkelgelb, schliesslich rothgelb färbt und dann einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Die Mischung wurde von den alten Chemikern Königswasser (*Aqua regia*, *Aqua regis*) genannt, weil sie Gold, den König der Metalle, auflöst, was weder Salpetersäure allein, noch Salzsäure allein thut; jetzt ist Salpetersalzsäure der üblichere Name.

Die Wirkung des Königswassers auf die Metalle ist die des freien

Chlors, es resultirt stets ein Metallchlorid. In Rücksicht hierauf und auf die oxydirende Wirkung der Salpetersäure lag es sehr nahe, anzunehmen, dass beim Zusammentreffen von Salzsäure und Salpetersäure der Wasserstoff der ersteren durch 1 Aeq. Sauerstoff der letzteren zu Wasser oxydirt werde:

$$HCl \text{ und } NO_5 \text{ können geben: } HO \text{ und } Cl \text{ und } NO_4,$$

und dass hiernach das Königswasser freies Chlor und Untersalpetersäure enthalte. Von dem freien Chlor ist dann eben die Fähigkeit abhängig, Metalle zu lösen, auf welche Salzsäure und Salpetersäure allein nicht wirken. Die fragliche Wechselzersetzung der beiden Säuren hört, nach Liebig, auf, sobald die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist; entfernt man dies durch ein Metall, so schreitet sie weiter fort, so werden fortwährend neue Mengen von Chlor frei. Das Auftreten von Stickstoffoxydgas bei der Einwirkung auf Metalle muss die Folge sein der Zersetzung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

Es war E. Davy, welcher zuerst beobachtete, dass beim Erwärmen von Kochsalz mit concentrirter Salpetersäure ein Gas auftritt, das nur zum Theil Chlorgas ist, zum Theil aus einer gasförmigen Verbindung von Stickstoff, Chlor und Sauerstoff besteht. Er fand darin Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, in welchem beide Stickstoffoxyd bilden; Quecksilber entzog demselben nämlich Chlor mit Zurücklassung von Stickstoffoxyd. Beim directen Zusammenbringen von Stickstoffoxydgas und Chlorgas erhielt Davy dieselbe Verbindung als ein orangefarbenes Gas. Früher hatte schon Berthollet bemerkt, dass beide Gase sich mit einander verbinden.

Spätere Untersuchungen von Baudrimont[1]) und Gay-Lussac[2]) bestätigten, dass beim Erwärmen des Königswassers ein aus Stickstoff, Chlor und Sauerstoff bestehendes Gas erhalten werde. Baudrimont verdichtete das aus einem Gemische von 3 Salzsäure und 2 Salpetersäure bei 84° C. sich entwickelnde rothgelbe Gas durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei — 7° C. lag, und die er nach der Formel: NO_3Cl_2 zusammengesetzt fand. Sie erscheint nach dieser als Chlorsalpetersäure, das ist als Salpetersäure, worin ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten ist. Berzelius betrachtete die Verbindung als ein Acichlorid, als $2\,NCl_5 + 3\,NO_5$. Ihre Bildung erklärt sich nach der Gleichung: NO_5 und $2\,HCl = NO_3Cl_2$ und $2\,HO$, welche aber das Auftreten von Chlorgas unberücksichtigt lässt. Nach Gay-Lussac werden beim Erwärmen des Königswassers, ausser Chlorgas, zwei durch Kältemischungen verdichtbare gasförmige Verbindungen erhalten, nämlich NO_2Cl_2 (Chloruntersalpetersäure) und NO_2Cl (chlorsalpetrige Säure), je nach den Umständen in wechselnden Verhältnissen (NO_5 und $3\,HCl$ können geben: NO_2Cl_2 und $3\,HO$ und Cl; — NO_5 und $3\,HCl$ können geben: NO_2Cl und $3\,HO$ und $2\,Cl$). Ebenso resultiren, nach Gay-Lussac, Gemenge dieser beiden Verbindungen, wenn man Stickoxydgas und Chlorgas gemischt durch Röhren leitet, welche durch eine Kältemischung erkältet sind. Die beiden Gase vereinigen sich zwar nach Gay-Lussac in dem Verhältnisse von 2 Vol Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Chlorgas, was der Formel: NO_2Cl entspricht, bei der Verdichtung entsteht

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 87. — [2]) Ebendas. Bd. LXVI, S. 213.

aber wahrscheinlich in Folge eines Ueberschusses von Chlor, stets auch mehr oder weniger von der Verbindung: NO_2Cl_2.

Davy und Baudrimont hielten die Chlorsalpetersäure (Chloruntersalpetersäure und chlorsalpetrige Säure Gay-Lussac's) für das Wirksame des Königswassers, nach Gay-Lussac ist sie es aber nicht in allen Fällen. Als derselbe Gold mit Königswasser erwärmte, trat kein freies Chlor auf, sondern das Chlor wurde vom Gold gebunden, aber es wurde, wie aus Königswasser allein, Chloruntersalpetersäure erhalten, als Beweis, dass das Gold diese Verbindung nicht zersetzt. Silber, Kupfer, Quecksilber, arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür, die aus Salpetersäure nur Stickstoffoxydgas entwickeln, geben auch mit Königswasser Stickstoffoxyd; Zinn und die Metalle, welche Wasser zerlegen, liefern kein gasförmiges Product, weil gleichzeitig Ammoniak (Salmiak) gebildet wird; Zinnchlorür giebt damit Stickstoffoxydul, wie mit Salpetersäure allein.

Die aus Königswasser beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe werden von concentrirter Schwefelsäure theilweise absorbirt, färben diese grünlich gelb; es entweichen dabei Chlor und Chlorwasserstoffsäure. Beim Eingiessen der mit den Dämpfen gesättigten Säure in Wasser, entweichen salpetrige Dämpfe. Von wasserreicherer Schwefelsäure werden die Dämpfe zerlegt, es geht Chlorwasserstoffsäuregas weg und die Schwefelsäure enthält salpetrige Säure.

Die neueste Untersuchung über die Chlorsalpetersäuren ist von Müller [1]). Er verdichtete Untersalpetersäure (aus salpetersaurem Bleioxyd durch Erhitzen erhalten; Seite 436) durch eine Kältemischung und liess auf dieselbe bei einer Temperatur von -22^0 C. trocknes Chlorwasserstoffsäuregas wirken. Das Gas wurde vollständig absorbirt, nur gegen das Ende der Einwirkung trat etwas Chlor auf; es resultirte eine feurig gelbrothe Flüssigkeit. Diese ergab sich als ein Gemenge und es gelang, daraus, ausser Salpetersäure, eine bei -5^0 C. und eine bei $+5^0$ C. siedende Flüssigkeit abzuscheiden. Die erstere war NO_2Cl, also **chlorsalpetrige Säure**, die zweite war NO_4Cl, also **Chlorsalpetersäure**. Ihre Bildung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Untersalpetersäure erklärt Müller wie folgt:

$$4\,NO_4 \text{ und } 3\,HCl \text{ geben: } 2\,NO_2Cl \text{ und } NO_4Cl \text{ und } HO, NO_5 \text{ und } 2\,HO.$$

Das specifische Gewicht der Verbindung: NO_4Cl fand Müller bei 14^0 C. 1,32, die Dampfdichte 2,6, während sie sich zu 2,8 berechnet. Sie wird durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur augenblicklich zersetzt, es entstehen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure:

$$NO_4Cl \text{ und } 2\,HO \text{ geben: } HO, NO_5 \text{ und } HCl.$$

Eiskaltes Wasser und Eis bewirken keine so weit gehende Zersetzung, es resultirt eine grüne Flüssigkeit, welche salpetrige Säure enthält.

Die Verbindung NO_2Cl erhielt Müller auch, als er Untersalpetersäuredampf auf Phosphorsuperchlorid: PCl_5 bei sehr niedriger Temperatur einwirken liess. Unter lebhafter Entwickelung von Chlor entstand eine gelbrothe Flüssigkeit, welche nach wiederholtem Destilliren auf den Siedepunkt -5^0 C. kam und sich auch durch die Analyse als die fragliche Verbindung

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 1.

zu erkennen gab. Der Rückstand von der Destillation war Phosphoroxysuperchlorid: PCl_3O_2. Die Verbindung entsteht daher auf folgende Weise:

NO_4 und PCl_5 geben: NO_2Cl und Cl und PCl_3O_2.

Von der Verbindung NO_4Cl tritt nichts auf.

Berücksichtigt man, dass NO_4 (Untersalpetersäure) sehr häufig als Substitut für H (Wasserstoff) in Verbindungen eintritt, so erscheint die Verbindung: NO_4Cl, als HCl, worin H durch NO_4 vertreten ist, also als $(NO_4)Cl$ (Nitroxydchlorid). Auf gleiche Weise wird dann NO_2Cl zu $(NO_2)Cl$ (Nitroxylchlorid). Dass die letztere Verbindung den Charakter eines Chlorids hat, geht auch daraus hervor, dass sie die Fähigkeit besitzt, mit Metallchloriden Verbindungen einzugehen und zwar sehr gut krystallisirte und sublimirbare Verbindungen. Mit denselben haben sich Weber [1]) und Hampe [2]) beschäftigt. Sie entstehen bei der Einwirkung der aus concentrirtem Königswasser beim Erhitzen entwickelten und durch Chlorcalcium getrockneten Dämpfe auf die Chloride (Weber), sowie bei der Einwirkung von Untersalpetersäuredampf auf die Chloride, in diesem Falle unter gleichzeitiger Bildung von Oxyden, welche bei der Sublimation zurückbleiben (Hampe [3]). Weber erhielt die Verbindungen: $SnCl_2, NO_2Cl$ — $TiCl_2, NO_2Cl$ — Al_2Cl_3, NO_2Cl — Fe_2Cl_3, NO_2Cl — $SbCl_5, NO_2Cl$; Hampe die Verbindungen: $3SnCl_2, NO_2Cl$ — $3TiCl_2, NO_2Cl$.

Als Weber die aus Königswasser entwickelten Dämpfe zu wasserfreier Schwefelsäure treten liess, entstand unter starker Erhitzung eine weisse, blättrig krystallinische, der Stearinsäure im Aeussern gleichende Verbindung, der Formel: $2SO_3, NO_2Cl$ entsprechend. Dieselbe schmilzt in gelinder Wärme unzersetzt, wird in höherer Temperatur gelb, siedet und giebt rothe Dämpfe aus. Mit Wasser zersetzt sie sich in Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Stickstoffoxyd. Schon beim Vermischen mit englischer Schwefelsäure erleidet sie Zersetzung, es entwickelt sich dabei stürmisch Chlorwasserstoffgas und beim Erhitzen destillirt eine Flüssigkeit, welche wesentlich aus der von Williamson [4]) beobachteten Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoffsäure besteht: $2SO_3, HCl$.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Chlorgas und Sauerstoffgas vereinigen sich nicht mit einander, aber auf indirectem Wege ist eine Reihe ausgezeichneter Verbindungen von Chlor und Sauerstoff zu erhalten, welche sämmtlich Säuren sind. Auch zwischen Stickstoff und Sauerstoff zeigt sich bekanntlich grosse Indifferenz im Gaszustande, bei der Fähigkeit zahlreiche Verbindungen auf indirectem Wege zu geben.

Die Oxydationsreihe des Chlors war bis zum Jahre 1843, ohngeachtet zahlreicher Versuche über dieselbe, sehr unvollständig gekannt; durch

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 148 u. Bd. XCIII, S. 249, auch Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 471 u. Bd. CXXIII, S. 347.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 43.

[3]) Ich will hierbei bemerken, dass Hampe von Untersalpetersäure spricht, in der Entstehungs-Gleichung aber die Formel NO_3 braucht, z. B. $4SnCl_2$ und $2NO_3$ = $(3SnCl_2, 2NO_2Cl)$ und SnO_2. Weber betrachtet den aus salpetersaurem Bleioxyd durch Erhitzen erhaltenen rothen Dampf als Salpetrigsäuredampf.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 377.

Millon[1]) wurde sie in dem genannten Jahre vervollständigt. Nur unterchlorige Säure: ClO, Chlorsäure: ClO_5 und Ueberchlorsäure: ClO_7 konnten vorher als Verbindungen von Chlor und Sauerstoff aufgeführt werden, deren Existenz und Zusammensetzung mit Sicherheit bekannt war. Bei der Verbindung, welche von ihrem Entdecker den Namen Chloroxyd erhalten hatte, war es zweifelhaft, ob ihr die Formel ClO_3 oder ClO_4 zukomme, ob sie also chlorige Säure oder Unterchlorsäure genannt werden müsse, und es wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht jede dieser beiden Oxydationsstufen des Chlors existire. Millon hat nun in der That die Existenz sowohl einer chlorigen Säure: ClO_3, als auch einer Unterchlorsäure: ClO_4 nachgewiesen, und ausserdem zwei Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung auffallend erscheint, wenn man dieselben als besondere Oxydationsstufen des Chlors betrachtet, nämlich die Verbindungen: Cl_3O_{13} und Cl_3O_{17}, welche er Chlorochlorsäure und Chlorüberchlorsäure nennt. Die erstere ist indess als eine Verbindung von Chlorsäure und chloriger Säure ($Cl_3O_{13} = ClO_3, 2\,ClO_5$), die zweite als eine Verbindung von Ueberchlorsäure mit chloriger Säure ($Cl_3O_{17} = ClO_3, 2\,ClO_7$) zu betrachten, und Berzelius hält ebenso die Unterchlorsäure, analog der Untersalpetersäure, für eine Verbindung von Chlorsäure und chloriger Säure ($2\,ClO_4 = ClO_3, ClO_5$).

Nach Vorstehendem umfasst die Oxydationsreihe des Chlors jetzt die folgenden Glieder:

		Chlor	Stickstoff
Unterchlorige Säure	ClO	35,5	8
Chlorige Säure	ClO_3	35,5	24
Unterchlorsäure	ClO_4	35,5	32
Chlorsäure	ClO_5	35,5	40
Ueberchlorsäure	ClO_7	35,5	56.

Man erkennt, dass in der Reihe das Glied ClO_2 noch fehlt. Unterchlorige Säure (Salze, Hydrat, Anhydrid) und Chlorsäure-Salze entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Metalloxyde unter verschiedenen Umständen; die übrigen Säuren des Chlors, oder Salze derselben, treten bei gewissen Zersetzungen der Chlorsäure-Salze auf. Dadurch ist die Reihenfolge bedingt, in welcher man die Säuren des Chlors am geeignetsten abhandelt.

Unterchlorige Säure. — Wasserfrei: ClO; Aeq. 43,5 oder 543,75; auch $Cl_2\Theta$; Aeq. 87. — In 100: Chlor 81,6, Sauerstoff 18,4. — Hydrat: HO, ClO oder $HCl\Theta$ (unterchlorige Säure).

Die unterchlorige Säure ist als Anhydrid (wasserfrei), als Hydrat in Lösungen, so wie in Salzen gekannt. Sie wurde im Jahre 1834 von Balard entdeckt.

Die wasserfreie Säure (das Anhydrid) ist ein röthlich gelbes Gas, von durchdringendem, an Chlor und Jod erinnerndem Geruche. Das Gas wird unter verschiedenen Umständen sehr leicht und unter heftiger Explosion zersetzt und von Wasser, unter Bildung des Hydrats der Säure, reichlich gelöst. Auch die Lösung des Hydrats ist sehr unbeständig; lässt sich aber

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 401. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 281.

doch in verdünntem Zustande, wo sie farblos ist und schwach chlorähnlich riecht, theilweis unzersetzt destilliren. Sie wirkt äusserst kräftig oxydirend und bleichend, entfärbt z. B. Lackmuspapier und Lackmustinctur, so wie Indigolösung, augenblicklich.

Wenn man Chlorgas in eine kalte verdünnte Alkalilauge (Natronlauge, Kalilauge) oder in Kalkmilch (Kalkhydrat, gelöschter Kalk, in Wasser gerührt) leitet, so entsteht eine Lösung von Chlormetall (Chlorid) und unterchlorigsaurem Metalloxyd (Unterchlorigsäure-Salz), z. B.:

2 (NaO, HO) und 2 Cl geben: NaCl und NaO, ClO und 2 HO,
oder 2 (NaHΘ) und 2 Cl geben: NaCl und NaClΘ und $H_2\Theta$.

Noch anschaulicher wird der Process, wenn man das Hydratwasser der alkalischen Base (des alkalischen Metalloxyds) unberücksichtigt lässt:

2 NaO und 2 Cl geben: NaCl und NaO, ClO.

Am anschaulichsten, wenn man ihn auf folgende Weise darstellt:

1 Chlor . . . Cl ——→ NaCl
1 Natron . . {Na, O}
1 Chlor . . . Cl ——→ ClO } NaO, ClO.
1 Natron . . NaO ———— NaO }

1 Aeq. Chlor deplacirt also 1 Aeq. Sauerstoff des Metalloxyds, bildet damit Metallchlorid; der deplacirte Sauerstoff tritt an 1 Aeq. Chlor, giebt mit diesem unterchlorige Säure, welche sich mit dem noch vorhandenen Metalloxyde verbindet [1]). Dass auf 1 Aeq. Unterchlorigsäure-Salz 1 Aeq. Chlorid entsteht, hat darin seinen Grund, dass die unterchlorige Säure 1 Aeq. Sauerstoff enthält (Seite 502 und 587).

Ganz gleich ist der Process, wenn man Chlorgas sehr allmälig zu pulverigem Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) treten lässt:

2 (CaO, HO) und 2 Cl geben: CaCl und CaO, ClO und 2 HO,

es resultirt ein Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk. Dies Gemenge wird fabrikmässig bereitet und kommt unter dem Namen Chlorkalk im Handel vor.

Nimmt man anstatt der starken löslichen alkalischen Basen (Natron, Kali, Kalk) eine schwächere unlösliche Base (Metalloxyd), das heisst, rührt man eine solche Base in Wasser und leitet man Chlorgas in die trübe Flüssigkeit, so entstehen ebenfalls Chlorid und unterchlorige Säure auf angegebene Weise, aber die unterchlorige Säure geht als Hydrat, oder, wie man sagt, frei in Lösung, da sie sich mit der unlöslichen Base nicht zu einem Salze zu vereinigen im Stande ist. Wird z. B. Zinkoxyd (ZnO) mit Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit verrieben und durch diese Flüssigkeit Chlorgas geleitet, so resultirt eine Lösung, in welcher sich Chlorzink und Unterchlorigsäurehydrat (freie unterchlorige Säure) befinden:

2 ZnO und HO und 2 Cl geben: ZnCl und HO, ClO und ZnO [2]) (unzersetzt).

Dass die entstandene Lösung Unterchlorigsäurehydrat, freie unterchlorige Säure, enthält, zeigt ihr Geruch und ihr Bleichvermögen; sie ent-

[1]) Also der Schwefelleberprocess (Seite 654 Anmerkung).

[2]) Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass ich 2 ZnO bei dem Processe angenommen habe, um zu zeigen, dass Unterchlorigsäurehydrat mit Zinkoxyd kein Salz bildet. Es kann selbstverständlich schliesslich vollkommene Lösung entstehen: ZnO und HO und 2 Cl geben: ZnCl und HO, ClO.

färbt Lackmuspapier und Indigolösung sofort, was die Lösungen der Salze der unterchlorigen Säure, z. B. Chlorkalklösung, nicht thun.

In gleicher Weise giebt Quecksilberoxyd (HgO) mit Chlorgas eine Lösung von Quecksilberchlorid und Unterchlorigsäurehydrat:

2 HgO und HO und 2 Cl geben: HgCl und HO, ClO und HgO (unzersetzt).

Nun haben aber Quecksilberchlorid: HgCl, und Quecksilberoxyd HgO die Fähigkeit sich direct mit einander zu einer schwarzen, krystallinischen unlöslichen Verbindung (Oxychlorid) zu vereinigen. Schüttelt man daher die entstandene Lösung mit dem unzersetzt gebliebenen Quecksilberoxyde, oder mit noch zugegebenem Quecksilberoxyde, so entsteht diese unlösliche Verbindung sehr bald, die Lösung enthält dann also nicht mehr Quecksilberchlorid (oder doch nur sehr kleine Mengen), sie ist eine fast reine Lösung von Unterchlorigsäurehydrat, von unterchloriger Säure.

Lässt man Chlorgas auf trocknes Quecksilberoxyd einwirken, so entstehen Quecksilberchlorid und wasserfreie unterchlorige Säure (Anhydrid), welche letztere gasförmig auftritt (HgO und 2 Cl geben: HgCl und ClO).

Wird Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natron, schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Natron (oder derselben Kalisalze) geleitet, so wirkt dasselbe auf das Natron der Salze, als wenn die Säuren nicht vorhanden wären, das heisst, es werden Chlornatrium und unterchlorige Säure gebildet und die von dem Natron abgeschiedenen Säuren geben mit Wasser Hydrate, die sich zunächst mit dem noch unzersetzten Salze zu sauren Salzen verbinden. Auch hierbei kommt die unterchlorige Säure frei, als Hydrat, in die Lösung, da sie, eine ausserordentlich schwache Säure, nicht im Stande ist, die stärkere Säure zu deplaciren. Eine Lösung von kohlensaurem Natron, durch welche man Chlorgas geleitet hat, enthält hiernach Chlornatrium, freie unterchlorige Säure (Unterchlorigsäurehydrat) und zweifach kohlensaures Natron:

$$2(NaO, CO_2) \text{ und } 2\,HO \text{ und } 2\,Cl \text{ geben: } NaCl \text{ und } HO,ClO \text{ und } NaO, CO_2 + HO, CO_2.$$

Wird das Einleiten des Chlorgases lange genug fortgesetzt, so erleidet auch das Natron des zweifach kohlensauren Natrons die fragliche Zersetzung, es resultirt eine Lösung von Chlornatrium und freier unterchloriger Säure: Das Endresultat lässt sich daher wie folgt veranschaulichen:

$$2(NaO, CO_2) \text{ und } 2\,HO \text{ und } 4\,Cl \text{ geben: } 2\,NaCl \text{ und } 2\,(HO, ClO).$$

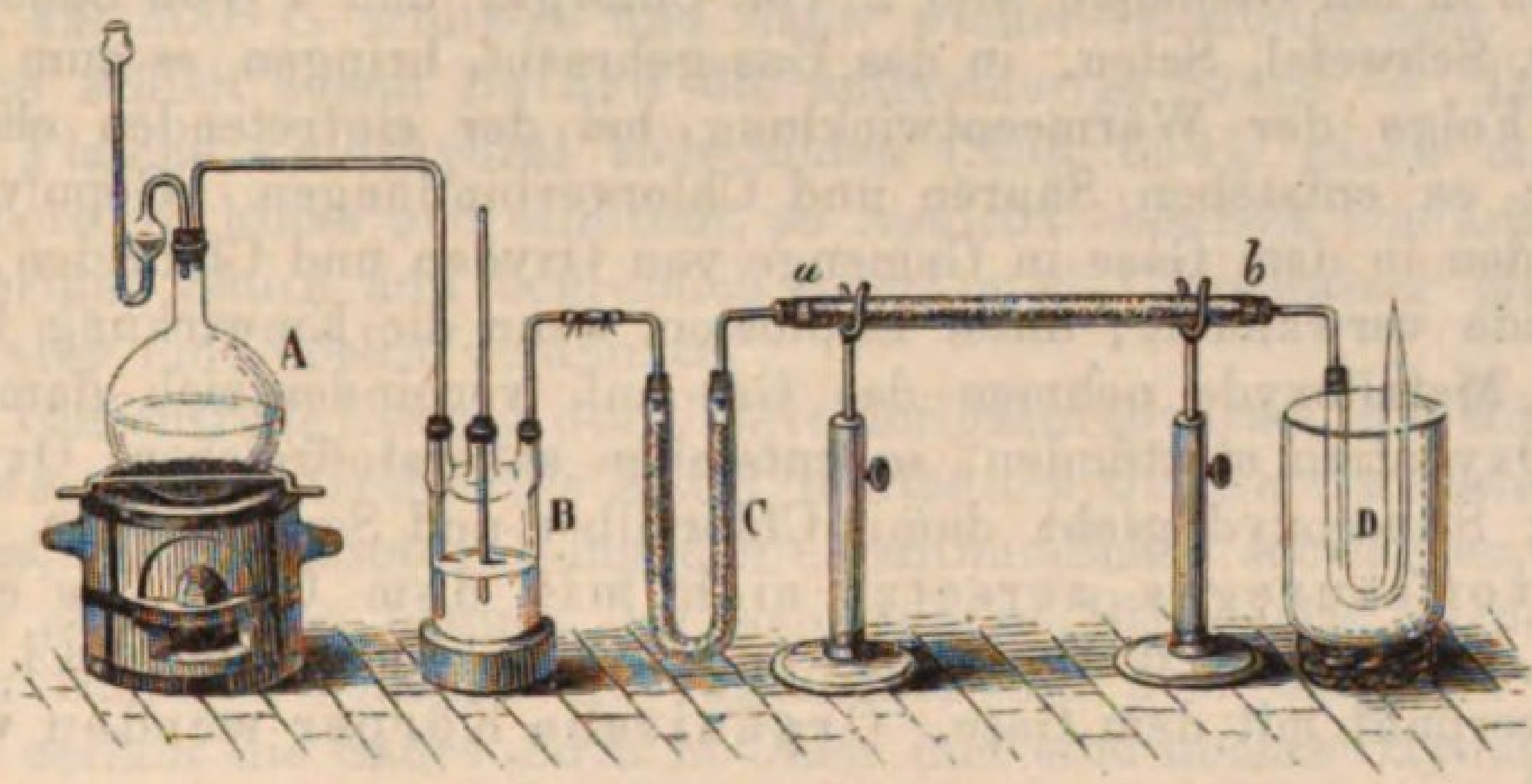
Schwefelsaures Natron giebt eine Lösung von Chlornatrium, unterchloriger Säure und zweifach schwefelsaurem Natron. Die Zersetzung kann hier nicht weiter vorschreiten, weil die dann freiwerdende Schwefelsäure aus dem Chlornatrium Chlorwasserstoffsäure entwickelt, welche Säure sich mit der unterchlorigen Säure zersetzt (siehe unten).

Auch auf unlösliche, in Wasser suspendirte Salze wirkt Chlorgas in gleicher Weise. Wird kohlensaurer Kalk (geschlämmte Kreide) in Wasser gerührt und Chlorgas durch die Flüssigkeit geleitet, so entsteht eine Lösung von Chlorcalcium und unterchloriger Säure. Das Hydrat der unterchlorigen Säure vermag nicht die Kohlensäure des kohlensauren Kalks zu deplaciren, auszutreiben.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die Wege, um zu einer Lösung von unterchloriger Säure (des Hydrats) und zur wasserfreien Säure (dem Anhydrid) zu gelangen.

Zur Darstellung der wasserfreien Säure leitet man trocknes Chlorgas über Quecksilberoxyd. Es entsteht, wie oben gesagt, Quecksilberchlorid und es tritt Unterchlorigsäuregas auf (HgO und $2Cl$ geben: $HgCl$ und ClO). Der in Fig. 175 abgebildete Apparat kann dazu dienen.

Fig. 175.



A ist der Kolben zur Entwickelung von Chlorgas aus Salzsäure und Braunstein; *B* die Waschflasche, welche anstatt des Wassers, concentrirte Schwefelsäure enthält; *C* die mit Chlorcalcium in Stücken gefüllte Trockenröhre; *ab* die Röhre, in welche das Quecksilberoxyd kommt; *D* die von einer Kältemischung umgebene Röhre, für den Fall, dass die gasförmige Säure verdichtet werden soll, sonst wird an *b* ein anderes Gasleitungsrohr befestigt, oder, noch besser, die Röhre passend ausgezogen und gebogen, um Kork zu vermeiden.

Das Quecksilberoxyd muss für den Zweck von besonderer Beschaffenheit sein. Auf das gewöhnliche rothe krystallinische Oxyd wirkt Chlorgas sehr wenig; auf das aus einer Lösung von Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefällte und getrocknete gelbe Oxyd wirkt es so heftig und unter so bedeutender Temperaturerhöhung, dass das Unterchlorigsäuregas dabei nicht bestehen, also auch nicht entstehen kann; es tritt fast nur Sauerstoffgas auf. Von geeigneter Beschaffenheit erhält man das Oxyd, wenn man das gefällte gelbe Oxyd, nachdem es getrocknet worden, auf 300° bis 400° C. erhitzt, wodurch es dicht genug wird (Pelouze [1]).

Will man das Unterchlorigsäuregas in Flaschen bringen, so leitet man es durch das Gasleitungsrohr bis auf den Boden derselben; es verdrängt dann allmälig die Luft aus den Flaschen. Die Flaschen werden mit gut schliessenden Glasstöpseln verschlossen. Soll eine Lösung des Gases in Wasser dargestellt werden, so leitet man das Gas in kaltes Wasser bis zu dessen Sättigung. Soll endlich das Gas verdichtet werden, so umgiebt man die oben abgebildete Uförmige Röhre mit einer Kältemischung, welche im Stande ist, deren Temperatur unter — 20° C. herabzubringen.

Das Unterchlorigsäuregas (das gasförmige Anhydrid) ist röthlich gelb und von durchdringendem, an Chlor und Jod erinnernden Geruche. Auch mit Luft vermischt eingeathmet erregt es heftigen Husten und selbst Blut-

[1]) Ann. d Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 195. — Siehe auch Gay-Lussac; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 153.

speien. Sein specifisches Gewicht ist gross, zu 2,977 gefunden worden; 1 Liter des Gases wiegt 3,9 Grm. Es wird bei wenig erhöhter Temperatur und durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion zerlegt, in Chlorgas und Sauerstoffgas. Gay-Lussac beobachtete selbst Explosion ohne bekannte Veranlassung. Im Sonnenlichte zerfällt es allmälig, ohne Explosion, in ein Gemenge von 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas. Phosphor, Schwefel, Selen, in das Gas gebracht, bringen es zum Explodiren, in Folge der Wärmeentwicklung bei der eintretenden chemischen Reaction; es entstehen Säuren und Chlorverbindungen. Gepulverte Metalle werden in dem Gase in Gemenge von Oxyden und Chloriden, oder in Oxychloride verwandelt, unter Explosion, wenn die Einwirkung heftig ist (Arsen). Metalloxyde nehmen das Gas auf, verbinden sich damit; kann höhere Oxydation stattfinden, so entstehen sauerstoffreichere Oxyde und Chloride; Silberoxyd giebt damit Chlorsilber und Sauerstoffgas. Chlorwasserstoffsäuregas zersetzt sich mit dem Gase, es entsteht Wasser, Chlor wird frei: ClO und HCl geben HO und 2 Cl. Ammoniakgas verpufft mit dem Gase. Organische Körper werden von ihm zerstört.

Die flüssige unterchlorige Säure, das flüssige Anhydrid, durch Erkältung des Gases erhalten, ist roth, dem arteriellen Blute ähnlich. Sie muss mit der grössten Vorsicht gehandhabt werden, da sie sich äusserst leicht, wie das Gas, unter heftiger Explosion zersetzt. Ein Feilstrich an einer Röhre, auf deren Boden sich einige Tropfen derselben befinden, reicht hin, die Explosion herbeizuführen, selbst wenn die Röhre in einer Kältemischung steht, und es ist stets gefahrvoll, sie aus einem Glase in ein anderes zu giessen. Auch beim Erwärmen (sie siedet bei — 19 bis — 20° C.) erfolgt die Zersetzung meistens unter Explosion, bisweilen indess langsam. Arsen, Phosphor, Kalium brennen mit Flamme, wenn man sie in die flüssige oder dampfförmige Säure bringt, zuweilen tritt Explosion ein. Gepulvertes Antimon verhält sich auf gleiche Weise, während das Metall in glänzenden kleinen Stücken keine Wirkung ausübt (Pelouze).

In Wasser sinkt das Anhydrid zu Boden, löst sich aber nach und nach in demselben auf, indem das Hydrat der Säure entsteht. Die Lösung ist orangegelb, dieselbe Farbe hat die Lösung, welche durch Einleiten des gasförmigen Anhydrids in Wasser erhalten wird, oder die auf andere Weise (siehe unten) bereitete concentrirte Lösung. Bei 0° C. absorbirt Wasser mindestens das 200fache Volumen des Gases. Da, wie oben gesagt, das specifische Gewicht des Gases nahezu 3,0 ist, so nehmen 100 Thle. Wasser 78 Thle. des gasförmigen Anhydrids auf. Beim Verdünnen der concentrirten Lösung des entstandenen Hydrats wird die Färbung sehr schwach und eine sehr verdünnte Lösung erscheint vollkommen farblos.

Wie man durch Einwirkung von Chlorgas auf trocknes Quecksilberoxyd, die wasserfreie unterchlorige Säure (das Anhydrid) bereitet, so kann man durch Einwirkung von Chlorgas auf im Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd, eine Lösung des Hydrats der Säure, die wässrige unterchlorige Säure bereiten. Man bringt, nach Carius [1]), in eine nicht über 1 Liter fassende, mit einem Glasstöpsel dicht verschliessbare Flasche, nachdem die-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 196.

selbe mit möglichst luftfreiem Chlorgase gefüllt worden ist, im Dunkeln, auf je 1 Liter Chlorgas 15 Grm. in etwas Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd und schüttelt. Nach ohngefähr $^1/_4$ Stunde ist das Oxyd in braunes Oxychlorid verwandelt (siehe oben) und die entstandene Lösung von unterchloriger Säure enthält nur wenig Chlorid. Das Quecksilberoxyd muss gefälltes, auf 300° C. erhitztes und dann wieder erkaltetes sein. Auf diesem Wege erhielt zuerst Balard die unterchlorige Säure. — Lässt man in einer Flasche Chlorhydrat sich bilden (Seite 659), giebt man dann Quecksilberoxyd hinzu und schüttelt, so resultirt ebenfalls eine Lösung von unterchloriger Säure und begreiflich liefert auch Chlorwasser eine solche Lösung, aber eine höchst verdünnte.

Die concentrirte Lösung des Unterchlorigsäurehydrats, die concentrirte flüssige wässrige unterchlorige Säure, besitzt den Geruch des Unterchlorigsäuregases, die verdünnte Lösung den eigenthümlichen schwachen, entfernt an Chlor erinnernden Geruch der sogenannten Bleichsalze (siehe unten). Schon im Dunkeln, schneller im Tageslichte und noch schneller im Sonnenlichte zerfällt die Säure darin in Chlor und eine höhere Oxydationsstufe des Chlors. Die Zersetzung erfolgt um so rascher, je concentrirter die Säure; aber selbst Säure von nur einigen Procenten Gehalt giebt fortwährend Chlorgas aus. Es ist, nach Carius, am besten, die Säure über etwas Quecksilberoxyd aufzubewahren, durch welches das freiwerdende Chlor stets wieder in unterchlorige Säure verwandelt wird.

Die mässig concentrirte Säure lässt sich destilliren, ohne dass bedeutende Zersetzung stattfindet; es geht stärkere Säure über und der Rückstand wird immer schwächer. Man kann deshalb aus einer verdünnteren Säure durch fractionirte (unterbrochene) Destillation eine stärkere darstellen. Bei einem Versuche Gay-Lussac's enthielt das Destillat aus einer mässig concentrirten Säure, nachdem $^1/_{10}$ der angewandten Säure übergegangen war, schon mehr als $^1/_4$ von dem Gehalte der Säure; nachdem $^2/_{10}$ abdestillirt waren, fast $^2/_3$ des ganzen Säuregehalts, und nachdem die Hälfte übergegangen war, fanden sich im Destillate $^5/_6$ der ganzen Menge der unterchlorigen Säure. Sehr concentrirte Säure wird bei der Destillation beträchtlich zersetzt, eben so auch eine sehr verdünnte Säure.

Die Destillirbarkeit der Lösung der unterchlorigen Säure gestattet, eine solche Lösung aus Flüssigkeiten darzustellen, in denen sich die Säure neben nicht flüchtigen Verbindungen befindet. Wenn man z. B. pulvrigen kohlensauren Kalk oder Zinkoxyd in Wasser gerührt hat und durch die trübe Flüssigkeit Chlorgas geleitet hat, nicht bis zur vollständigen Lösung, so braucht man die Flüssigkeit, welche, nach Früherem (Seite 697), Chlorcalcium oder Chlorzink und freie unterchlorige Säure enthält, nur zu destilliren, um eine Lösung von unterchloriger Säure zu erhalten. Ebenso giebt eine Lösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz), durch welche man Chlorgas geleitet hat (Seite 698), bei der Destillation eine Lösung von unterchloriger Säure.

Die Lösung der unterchlorigen Säure ist ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel; sie wirkt oxydirend direct durch den Sauerstoff der Säure und indirect durch das Chlor, in Folge der Zersetzung von Wasser, mit dessen Wasserstoff das Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, während dessen Sauerstoff an die oxydirbaren Körper tritt. (HO, ClO giebt HCl und 2 O, wenn oxydirbare Körper vorhanden sind; vergl. Seite 662). Das Unterchlorigsäurehydrat

verhält sich hiernach wie eine Sauerstoffsäure des Chlorwasserstoffs, wie $(HCl)O_2$. Die folgenden Beispiele werden das kräftige Oxydationsvermögen beweisen.

Arsen entzündet sich in der concentrirten Lösung der Säure und verbrennt in der Flüssigkeit mit schön blauem Lichte. Phosphor, Schwefel, Selen, Brom, Jod werden selbst durch die verdünnte Lösung der Säure oxydirt, zu Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. Z. B.: 2 S und 3 (HO, ClO) und 2 HO geben: 2 (HO, SO_3) und 3 HCl.

Niedere Oxydationsstufen werden durch die Säure in höhere verwandelt, schweflige Säure in Schwefelsäure (2 SO_2 und HO, ClO und 2 HO geben: 2 (HO, SO_3) und HCl); Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze (4 FeO und HO, ClO geben: 2 Fe_2O_3 und HCl). Aus Lösungen von Manganoxydulsalzen fällt die Lösung der unterchlorigen Säure, nachdem man sie durch Natronlauge alkalisch gemacht hat, schwarzes Mangansuperoxyd (2 MnO u. HO, ClO geben: 2 MnO_2 und HCl).

Aus Schwefelwasserstoff scheidet die Säure Schwefel ab (2 HS und HO, SO geben: HCl und HO und 2 S), der Schwefel wird durch überschüssige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Schwefelmetalle werden durch die Säure zu schwefelsauren Metalloxyden oxydirt.

Aus Ammoniak macht die Säure den Stickstoff frei, der als Gas, unter Aufbrausen entweicht, wenn man Ammoniakflüssigkeit mit der Lösung der Säure vermischt (2 H_3N und 3 HO, ClO geben: 3 HCl und 6 HO und 2 N). Die entstehende Chlorwasserstoffsäure giebt mit dem überschüssigen Ammoniak Chlorammonium.

Mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) setzt sich die Säure um zu Wasser und Chlor; ihr Sauerstoff oxydirt den Wasserstoff jener Säure zu Wasser und das Chlor von beiden Säuren wird frei: (HO, ClO und HCl geben 2 HO und 2 Cl [1]).

Auf organische Substanzen wirkt die unterchlorige Säure umwandelnd oder zersetzend, in der Regel oxydirend, wie Chlor bei Gegenwart von Wasser. Giebt man zu einer Lösung von Oxalsäure eine Lösung von unterchloriger Säure, so entsteht Kohlensäure aus der Oxalsäure und entweicht unter Aufbrausen: 2 (C_2HO_4) und HO, ClO geben: 4 CO_2 und HCl und 2 HO [2]). Bisweilen tritt die unterchlorige Säure (das Hydrat) unmittelbar in die organische Verbindung ein; Aethylengas: C_4H_4 und unterchlorige Säure: HO, ClO geben: $C_4H_5ClO_2 = C_4H_4 + HO, ClO$ oder $Ȼ_2H_4, HCl\Theta$ (Carius).

Die zerstörende Wirkung, welche die unterchlorige Säure auf organische Substanzen ausübt, zeigt sich am anschaulichsten an Farbestoffen, auch an Riechstoffen. Lackmusaufguss, Indigolösung und andere Farbestofflösungen werden durch unterchlorige Säure augenblicklich entfärbt. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel für Baumwolle, Leinen u. dergl., nicht für Wolle und Seide, die nicht weiss, sondern gelb werden. Wie Gay-Lussac zuerst nachwies, ist das Bleichvermögen doppelt so gross, als das

[1]) Ich halte es für unnöthig, die Zersetzungs-Gleichungen für andere Ansichten von der Constitution der Säuren und Salze zu geben. Wird die Formel für die unterchlorige Säure geschrieben $HCl\Theta$, so hat man im vorliegenden Falle: HCl und $HCl\Theta = H_2\Theta$ und 2 Cl. Für die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure ergiebt sich: $H_2S\Theta_3$ und $HCl\Theta = H_2S\Theta_4$ und HCl u. s. f.

[2]) $2(ȻH\Theta_2)$ und $HCl\Theta$ geben: $2\,Ȼ\Theta_2$ und HCl und $H_2\Theta$.

ihres **Chlorgehalts**, so dass also bei Entstehung der Säure ein Verlust an der Bleichkraft des Chlors nicht stattfindet, ohngeachtet dabei die Hälfte des Chlors zur Bildung von nicht bleichenden Metallchloriden verwandt wird. Verwandelt man z. B. Chlorwasser von bekannter Bleichkraft, durch Schütteln mit Quecksilberoxyd, in eine Lösung von unterchloriger Säure, so besitzt diese Lösung ein ebenso starkes Bleichvermögen, wie das Chlorwasser besass, obwohl die Hälfte des Chlors an Quecksilber getreten ist. Die Hälfte der Bleichkraft kommt hiernach auf Rechnung des Chlors der Säure, die andere Hälfte auf Rechnung des Sauerstoffs der Säure. Es ergiebt sich dies aus dem, was oben über das Oxydationsvermögen der Säure gesagt wurde, 1 Aeq. der Säure wirkt gleich 2 Aeq. Chlor.

Die **Unterchlorigsäure-Salze** sind im reinen Zustande sehr wenig gekannt. Die Säure vermag nicht die unlöslichen Basen zu lösen (S. 697), giebt nur mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden Lösungen von Unterchlorigsäure-Salzen. Sie ist auch nicht im Stande, die Kohlensäure-Salze dieser Basen zu zersetzen, vielmehr werden ihre Salze durch Kohlensäure zerlegt, so durch die Kohlensäure der Luft, weshalb sie nach unterchloriger Säure riechen. Giebt man zu Lösungen der Salze Salzsäure, so wird Chlor frei, weil diese Säure sich mit der unterchlorigen Säure zersetzt, wie es oben angegeben ist.

Die Salze sind sehr unbeständig; in verdünnter Lösung zersetzen sie sich beim Kochen in Chlorsäure-Salze und Chloride, z. B. 3 (CaO, ClO) geben: CaO, ClO_5 und 2 CaCl), in concentrirten Lösungen entstehen beim Kochen Chloride und es entweicht Sauerstoffgas; z. B. CaO, ClO giebt KaCl und 2 O [1]). Auch schon beim Verdunsten ihrer Lösung erfolgt Zersetzung, sie sind deshalb nur in Lösungen bekannt. Verschiedene Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, Kobaltoxyd entwickeln aus den Lösungen denselben Sauerstoff, wenn man sie damit erwärmt (siehe Chlorkalk, II, 2, S. 540).

Leitet man Chlorgas in die Lösungen der Unterchlorigsäure-Salze, so wirkt dies durch Wasserzersetzung oxydirend, es entstehen Chlorsäure-Salze, namentlich in höherer Temperatur.

Die Salze bleichen nicht sogleich, ihre Lösungen entfärben z. B. nur sehr langsam Lackmuspapier und Lackmusaufguss; sie erlangen die Eigenschaft, sofort zu entfärben, wenn die Säure durch eine andere Säure, wie Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, frei gemacht ist oder wenn man durch Zugeben von Salzsäure freies Chlor in die Lösungen gebracht hat. Lackmuspapier, das man in eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk getaucht hat, ist nicht entfärbt, entfärbt sich aber beim Liegen an der Luft, in Folge der Einwirkung der Kohlensäure auf das Salz.

So wenig Interesse die Unterchlorigsäure-Salze im reinen Zustande bieten, so wichtig ist das bei der Einwirkung von Chlorgas auf Kalkhydrat entstehende Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalke, der in ausserordentlicher Menge fabrikmässig bereitete **Chlorkalk** oder **Bleichkalk**. Er ist das Material für den Bleichprocess der Baumwolle, des Leinen, Papierzeugs u. s. w., wird jetzt überhaupt für fast alle Zwecke benutzt, für welche man früher die zerstörende Wirkung des Chlorgases oder Chlorwassers benutzte.

[1]) Schlieper, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 171.

Die Anwendbarkeit des Chlorkalks für die erwähnten Zwecke gründet sich auf seinen Gehalt an unterchlorigsaurem Kalke. Um aber die Art und Weise seiner Verwendung vollkommen zu verstehen, muss man berücksichtigen, dass er neben diesem Salze Chlorcalcium enthält. Giebt man zu einer Lösung desselben von einer verdünnten Sauerstoffsäure, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, nach und nach hinzu, so wird zunächst der unterchlorigsaure Kalk zersetzt, unterchlorige Säure frei (CaO, ClO und HO, SO_3 geben: CaO, SO_3 und HO, ClO), es resultirt eine farblose, nach dieser Säure riechende, stark bleichende Flüssigkeit. Fährt man mit dem Zugeben der Säure fort, so wird durch diese auch das Chlorcalcium zersetzt, es entsteht Chlorwasserstoffsäure ($CaCl$ und HO, SO_3 geben: HCl und CaO, SO_3). Nun wissen wir aber aus Früherem (Seite 702), dass Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure sich gegenseitig zersetzen, zu Wasser und Chlor; diese Zersetzung erfolgt deshalb sogleich, es wird in der Flüssigkeit Chlor frei und sie wirkt begreiflich nun ebenfalls stark bleichend durch das Chlor.

Man kann also mittelst Chlorkalk entweder durch unterchlorige Säure bleichen oder durch Chlor. Im ersteren Falle giebt man zu der Chlorkalkflüssigkeit (dem in Wasser gerührten Chlorkalke) nur soviel Schwefelsäure (überhaupt eine stärkere Säure), als ausreicht, den unterchlorigsauren Kalk zu zersetzen; im anderen Falle wendet man einen Ueberschuss an Säure an, bringt z. B. die zu bleichenden Stoffe, nachdem sie mit Lauge gekocht sind (um Fettigkeit zu entfernen) und dann im Chlorkalkbade gelegen haben, in ein Säurebad.

Weil eben überschüssige starke Säuren aus Chlorkalk Chlor entwickeln, Chlor frei machen, hielt man denselben früher für eine Verbindung von Chlor und Kalk und daher stammt der Name Chlorkalk [1]). Wendet man anstatt der stärkeren Säuren die schwächere Kohlensäure an, so wird nur der unterchlorigsaure Kalk zerlegt, nicht auch das Chlorcalcium. Leitet man also in Chlorkalkauszug Kohlensäuregas, so scheidet sich kohlensaurer Kalk aus und unterchlorige Säure kommt in die Flüssigkeit, und ein auch noch so langes Einleiten des Gases ist nicht im Stande, eine chlorhaltige (freies Chlor enthaltende) Flüssigkeit zu geben.

Will man Räume von üblen Gerüchen oder von Ansteckungsstoffen befreien, so streut man Chlorkalk darin aus, oder stellt Chlorkalk in flachen Gefässen in dieselben, die Kohlensäure der Luft entwickelt dann allmälig unterchlorige Säure aus demselben.

Die Frage, weshalb man Chlorkalk anstatt des gasförmigen Chlors und des Chlorwassers anwendet, also aus dem Chlor erst Chlorkalk bereitet, ist leicht zu beantworten. Das Chlorgas ist in seiner Anwendung sehr unbequem, es hat, wie alle Gase, bei geringem Gewichte ein sehr grosses Volumen; es muss da, wo es verwandt werden soll, auch bereitet werden, lässt sich nicht in grösserer Menge aufbewahren, wirkt höchst nachtheilig auf die Lungen der Arbeiter und greift beim Bleichprocesse auch die Faser selbst an, macht diese mürbe. Aehnlich verhält es sich mit dem Chlorwasser, der wässrigen Lösung des Gases. Sie muss ebenfalls am Orte des

[1]) Die im Laufe der Zeit ausgesprochenen verschiedenen Ansichten über die Constitution des Chlorkalks, der Bleichverbindungen überhaupt, finden sich besprochen Bd. II, 2, S. 228 und 535.

Verbrauchs dargestellt werden, da sie wegen des geringen Chlorgehalts die Kosten eines weiten Transports nicht trägt, und sie belästigt ebenfalls die Arbeiter in hohem Grade, wenn sie nicht sehr verdünnt ist (Seite 664).

Ganz anders verhält es sich mit dem Chlorkalke. Er ist gleichsam verdichtetes Chlor, indem er etwa 30 Procent bleichendes Chlor enthält, nämlich eine dieser Menge Chlor entsprechende Menge unterchloriger Säure; er verträgt weiten Transport, kann deshalb fabrikmässig da bereitet werden, wo die Verhältnisse für seine Bereitung günstig sind. Er riecht nicht nach Chlor, belästigt also nicht, und mit der grössten Bequemlichkeit lässt sich daraus eine Bleichflüssigkeit von geeigneter Concentration darstellen. Es mag nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass man nicht nöthig hat, durch Ueberschuss von Säure Chlor daraus frei zu machen, dass es ausreicht, die unterchlorige Säure in Freiheit zu setzen, da diese eben so stark bleichend wirkt wie jenes (Seite 703).

Der Chemiker kann den Chlorkalk zur Darstellung einer reinen Lösung von unterchloriger Säure benutzen. Man lässt in concentrirte Chlorkalklösung verdünnte Salpetersäure aus einer Pipette unter stetem Umrühren fliessen, bis sich die Lösung von freiem Chlor eben gelblich färben will, und destillirt dann die Flüssigkeit.

Giebt man zu Chlorkalklösung kohlensaures Natron, am besten doppeltkohlensaures, so fällt kohlensaurer Kalk nieder und die Flüssigkeit enthält unterchlorigsaures Natron, neben Chlornatrium. Sie ist dann eine Lösung von Chlornatron, Bleichnatron. Wendet man anstatt des kohlensauren Natrons schwefelsaures Natron an, so scheidet sich schwefelsaurer Kalk (Gyps) aus, und es entsteht ebenfalls Chlornatron. Auf gleiche Weise ist Chlorkali zu erhalten.

Die Zusammensetzung der wasserfreien unterchlorigen Säure (des Anhydrids) lässt sich nach Regnault auf folgende Weise ermitteln. Man verbindet mit dem Apparate, welcher das Unterchlorigsäuregas liefert (Seite 699, Fig. 175), eine enge Röhre, an welche, wie es Fig. 176 zeigt,

Fig. 176.



die Kugeln oder Erweiterungen *A B C* angelöthet sind, und erhitzt die Stelle *a* bis *b*. Das Gas wird bei seinem Durchgange durch diese Stelle in Chlorgas und Sauerstoffgas zerlegt und die Kugeln füllen sich nach einiger Zeit mit dem Gemenge der beiden Gase in dem Verhältnisse, in welchem sie Unterchlorigsäuregas bilden. Wenn dies erfolgt ist, schmilzt man mit Hülfe einer sehr spitzen Löthrohrflamme die Röhre bei *b c d* und *e* ab und zu und erhält so drei Kugeln mit den Gasen gefüllt. Oeffnet man nun eine solche Kugel, durch Abbrechen der Spitze, in verdünnter Kalilauge, so absorbirt die Lauge das Chlorgas und dringt in die Kugel; das Sauerstoffgas bleibt zurück. Man senkt dann die Kugel so weit in die Lauge ein, dass diese ausserhalb und innerhalb derselben gleich hoch steht, verschliesst die Oeffnung mit dem Finger und hebt sie heraus. Das Volumen der eingedrungenen Lauge ist natürlich gleich dem Volumen des Chlorgases; man lässt die Lauge in eine graduirte Röhre fliessen, um das Volu-

men zu erfahren. Füllt man die Kugel dann völlig mit der Lauge, misst man das Volumen dieser ebenfalls und zieht man das dem Chlorgase entsprechende Volumen ab, so bleibt das Volumen des Sauerstoffgases.

Der Versuch zeigt, dass das Volumverhältniss des Chlors zum Sauerstoffe wie 2 : 1 ist, dass das Gasgemenge auf 2 Vol. Chlorgas 1 Vol. Sauerstoffgas enthält.

Es wiegen nun:

2 Vol. Chlorgas . . .	4,9000
1 Vol. Sauerstoffgas . .	1,1056
Summa der Gewichte .	6,0056.

Das specifische Gewicht des Unterchlorigsäuregases ist, wie oben gesagt, durch den Versuch zu 2,977 gefunden worden. Man sieht, dass diese Zahl fast genau die Hälfte von 6,00 ist, dass also 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoff nicht 1 Vol. Unterchlorigsäuregas, sondern 2 Vol. Unterchlorigsäuregas geben.

2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas entsprechen der Formel: ClO oder $^{V}Cl_2O$, wenn O = 8; sie entsprechen der Formel: $Cl_2\Theta$, wenn $\Theta = 16$. Im ersteren Falle erhält das Hydrat der Säure die Formel: HO, ClO, oder $HClO_2$, im letzteren Falle die Formel: $HCl\Theta$.

Zur Erkennung und Bestimmung der unterchlorigen Säure. — Lösungen, welche unterchlorige Säure (Hydrat) in freiem Zustande enthalten, haben in ihrem Verhalten Aehnlichkeit mit Lösungen von Chlor (Chlorwasser) und von chloriger Säure, bleichen wie diese und wirken im Allgemeinen oxydirend wie diese. Von Chlorlösungen unterscheiden sie sich durch den Geruch; von den Lösungen der chlorigen Säure dadurch, dass ihnen das Bleichvermögen durch arsenige Säure entzogen wird. Mit einer Lösung von schwefliger Säure vermischt geben sie eine Flüssigkeit in welcher sich auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure 2 Aeq. Schwefelsäure finden. Chlorwasser giebt eine Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. der ersteren Säure 1 Aeq. der letzteren enthält; chlorige Säure liefert auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure 4 Aeq. Schwefelsäure.

Feste Salze der Säure sind nicht gekannt, auch Lösungen der reinen Salze kommen bei Untersuchungen nicht vor, nur Lösungen, welche neben Unterchlorigsäure - Salz Chloride enthalten (die Bleichsalze). Selbst sehr schwache Säuren, wie Kohlensäure, machen in denselben unterchlorige Säure frei, und Salzsäure, im Ueberschuss angewandt, macht Chlor frei.

Die quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure ist gleich der des Chlors; für 2 Aeq. Chlor, welche gefunden werden, ist 1 Aeq. unterchlorige Säure in Rechnung zu bringen (siehe Chlor und Chlorimetrie bei Chlorkalk).

Chlorsäure. — Wasserfrei, Formel: ClO_5; Aeq. 75,5 oder 943,75; — auch $Cl_2\Theta_5$; Aeq. 151. In 100: Chlor 47, Sauerstoff 53. — Hydrat: Formel: HO, ClO_5 oder $HCl\Theta_3$ (Chlorsäure).

Die Chlorsäure ist wasserfrei (als Anhydrid) nicht gekannt, nur das Hydrat in Lösungen und Salze der Säure sind gekannt.

Berthollet entdeckte das chlorsaure Kali, als er Chlorgas auf Kalilauge einwirken liess. Das Salz wurde, nach der damals geltenden Ansicht

über die Natur des Chlors, für das Salz einer Säure gehalten, welche reicher an Sauerstoff sei, als die oxydirte Salzsäure (das Chlor) und deshalb überoxydirt salzsaures Kali genannt. Später gelang es Gay-Lussac, die Säure aus dem Salze abzuscheiden; er gab derselben, der Chlortheorie gemäss, den Namen Chlorinsäure und bestimmte das Verhältniss zwischen Chlor und Sauerstoff in derselben.

Leitet man in heisse Kalilauge (Lösung von Kalihydrat) Chlorgas, so lange dies noch aufgenommen wird (das Gas wird sehr begierig absorbirt und die Flüssigkeit erhitzt sich bis fast zum Sieden, in Folge der Wärmeentwicklung durch den chemischen Process), und lässt man die Flüssigkeit dann erkalten, so krystallisirt aus derselben chlorsaures Kali in glänzenden Tafeln, und die Mutterlauge enthält Chlorkalium, natürlich neben dem Antheile des Chlorsäure-Salzes, welcher gelöst blieb, nicht auskrystallisirte. Während also beim Einleiten von Chlorgas in kalte Kalilauge Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali entstehen (Seite 697), werden Chlorkalium und chlorsaures Kali gebildet, wenn die Kalilauge heiss ist. Man erinnere sich, dass Unterchlorigsäure-Salze in höherer Temperatur nicht bestehen, also auch nicht entstehen können.

Denkt man sich 6 Aeq. Chlor auf 6 Aeq. Kali wirkend, so lässt sich der Process auf folgende Weise veranschaulichen:

5 Aeq. Chlor . .	5 Cl	5 KaCl (Chlorkalium)	
5 Aeq. Kali . .	{5 Ka, 5 O}		
1 Aeq. Chlor . .	Cl	ClO_5	KaO, ClO_5 (chlors. Kali).
1 Aeq. Kali . .	KaO	KaO	

Oder:

6 Cl und 6 KaO geben: 5 KaCl und KaO, ClO_5.

Dass auf 1 Aeq. chlorsaures Kali 5 Aeq. Chlorkalium entstehen, hat darin seinen Grund, dass die Chlorsäure 5 Aeq. Sauerstoff enthält. Das Kali liefert diese, es werden also 5 Aeq. Kalium zur Bildung von Chlorkalium disponibel [1]).

Anstatt der Lösung von Kalihydrat (Kalilauge) kann auch eine Lösung von kohlensaurem Kali genommen werden, wo dann die Kohlensäure entweicht.

In gleicher Weise wie auf heisse Kalilauge wirkt Chlorgas auf heisse Lösungen alkalischer Basen überhaupt, so auf Natronlauge, Barytlösung, Kalkmilch, aber da hier die Trennung der gleichzeitig entstehenden Chloride und Chlorsäure-Salze durch Krystallisation nicht möglich ist, weil beide ziemlich gleich löslich sind, so ist das, so leicht durch Umkrystallisiren rein zu erhaltende chlorsaure Kali der Ausgangspunkt für andere Chlorsäure-Salze und die Säure selbst.

Giebt man der, durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalkmilch entstandenen Lösung von 5 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. chlorsaurem Kalk, 1 Aeq. Chlorkalium hinzu, so setzt sich beim Erkalten der Lösung dies Salz mit dem chlorsauren Kalke um, zu chlorsaurem Kali, das auskrystallisirt, und Chlorcalcium, das in Lösung bleibt (CaO, ClO_5 und KaCl geben: KaO, ClO_5 und CaCl). Dies ist der billigste Weg zur Darstellung

[1]) Schwefelleberprocess, Seite 502.

des chlorsauren Kalis und auf demselben wird es fabrikmässig gewonnen (siehe Bd. II, 2, Seite 232 bei chlorsaurem Kali).

Da Unterchlorigsäure-Salze in Lösungen Zersetzung erleiden unter Bildung von Chlorsäure-Salzen, wenn man Chlorgas durch die Lösungen leitet oder sie erhitzt, so resultirt begreiflich auch chlorsaures Kali (neben Chlorkalium), wenn man anhaltend genug Chlorgas in kalte Kalilauge leitet, und die, in Folge des chemischen Processes eintretende Temperaturerhöhung nicht mässigt, ja schliesslich die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Das anfangs entstehende unterchlorigsaure Kali wird dann theils durch die oxydirende Wirkung des Chlors (in Folge von Wasserzersetzung) theils durch die hohe Temperatur in chlorsaures Kali verwandelt. Auch Lösungen von kohlensaurem Kali geben unter diesen Umständen chlorsaures Kali, nur ist dann der Process noch verwickelter, weil hier anfangs freie unterchlorige Säure in die Lösung kommt.

Chlorsäure(hydrat) ist nicht flüchtig, nicht destillirbar, sondern wird in höherer Temperatur zersetzt; sie kann deshalb nicht durch Destillation des chlorsauren Kalis mit einer stärkeren Säure bereitet werden, sondern man muss zur Darstellung einer Lösung derselben den Weg einschlagen, der zu einer Lösung von Unterschwefelsäure(hydrat) führt (Seite 584); man muss aus einer Lösung von chlorsaurem Baryt durch Schwefelsäure den Baryt ausfällen (BaO, ClO_5 und HO, SO_3 geben: HO, ClO_5 und BaO, SO_3).

Es ist also zunächst aus dem chlorsauren Kali chlorsaurer Baryt darzustellen. Böttger empfiehlt dazu das folgende Verfahren. Man löst 7 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron und $7\frac{1}{2}$ Thle. Weinsäure in 24 Thln. Wasser bei Siedhitze und giebt zu dieser siedendheissen Lösung von zweifach weinsaurem Natron eine ebenfalls siedendheisse Lösung von 6 Thln. chlorsaurem Kali in 16 Thln. Wasser. Nach dem Umrühren nimmt man die Flüssigkeit vom Feuer und lässt sie erkalten, wo sich der durch Wechselzersetzung entstandene Weinstein (zweifach weinsaures Kali) ausscheidet, während chlorsaures Natron in Lösung bleibt. Man filtrirt die Lösung ab, setzt ihr eine, höchstens auf $+ 55^0$ erwärmte Lösung von 6 Thln. Oxalsäure in 18 Thln. Wasser hinzu, rührt tüchtig durch und bringt sie dann nach dem Erkalten in eine Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure, damit sich das entstandene oxalsaure Natron möglichst vollständig ausscheide. Die davon abgegossene Flüssigkeit ist eine nicht völlig reine Lösung von Chlorsäure, sie giebt, mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt in der Kälte neutralisirt, eine Lösung von chlorsaurem Baryt, aus welcher durch Verdampfen schöne Krystalle des Salzes erhalten werden. — Wittstein empfiehlt, 3 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Ammon und 3 Thle. chlorsaures Kali in einer Porzellanschale in 15 Thln. heissen Wassers zu lösen, die Lösung unter beständigem Umrühren, im Wasserbade zur Consistenz eines dünnen Breies zu verdampfen, diesen einen Tag lang in gelinder Wärme mit 80-procentigem Weingeist zu behandeln, welcher das durch Wechselzersetzung entstandene chlorsaure Ammon löst, schwefelsaures Kali ungelöst lässt, und die Lösung, nachdem der Weingeist abdestillirt worden, durch Aetzbaryt zu zersetzen. Es entsteht, unter Entwicklung von Ammoniak, eine Lösung von chlorsaurem Baryt, aus welcher, nach hinreichender Concentrirung, das Salz krystallisirt (siehe chlorsaurer Baryt, Bd. II, 2, Seite 486).

Zu der Lösung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen chlor-

sauren Baryts giebt man, nach und nach, verdünnte Schwefelsäure in kleinen Antheilen, bis zur vollständigen Fällung des Baryts, unter möglichster Vermeidung jedes Ueberschusses von Schwefelsäure. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, welche weder durch Barytwasser noch durch Schwefelsäure getrübt werden darf, concentrirt man dann durch Verdampfen bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur (Gay-Lussac). Zweckmässig berechnet man vorher aus dem Gewichte des chlorsauren Baryts die zur Zersetzung desselben wenigstens annähernd erforderliche Menge von Schwefelsäure. Der chlorsaure Baryt ist BaO, ClO_5 + aq., sein Aequivalent also 152. Ein Aequivalent desselben erfordert 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (49) oder eine entsprechende Menge einer verdünnteren Säure, also z. B. 53 englische Schwefelsäure.

Da sich aus löslichen Kalisalzen das Kali durch Kieselflusssäure als Kieselfluorkalium fällen lässt (Seite 585), so kann das chlorsaure Kali auch unmittelbar zur Bereitung einer Lösung von Chlorsäure verwandt werden. Man giebt zu einer heissen Lösung des Salzes Kieselflusssäure im Ueberschusse; Kieselfluorkalium scheidet sich als durchscheinender, irisirender Niederschlag aus. Die nach dem Erkalten von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist eine Lösung von Chlorsäure und der überschüssig zugesetzten Kieselflusssäure. Wird diese Lösung in gelinder, 30° C. nicht übersteigender Wärme, oder noch besser unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure und Kalk, verdampft, so geht die Kieselflusssäure fort und es bleibt eine concentrirte Lösung von Chlorsäure zurück. Es wird für zweckmässig erachtet, der verdampfenden Säure etwas fein zertheilte Kieselsäure zuzusetzen, wie man sie bei der Analyse der Silicate oder bei der Bereitung der Kieselflusssäure erhält. Bleibt von dieser Kieselsäure etwas zurück, so giesst man die Chlorsäure davon ab. — Man kann auch die kieselflusssäurehaltige Chlorsäure erst zur Darstellung von chlorsaurem Baryt benutzen, sie nämlich mit kohlensaurem Baryt neutralisiren, wobei die Kieselflusssäure, in Folge der Bildung von unlöslichem Kieselfluorbarium, entfernt wird, und die Lösung zur Krystallisation verdampfen.

Die concentrirte wässrige Lösung der Chlorsäure (des Chlorsäurehydrats) ist etwas dickflüssig, farblos, geruchlos, von stark saurem Geschmacke [1]). Beim Erhitzen über 40° C. wird sie zersetzt, in einer Retorte erhitzt giebt sie anfangs Wasser, dann ein Gemenge von Clorgas und Sauerstoffgas und Ueberchlorsäure(hydrat): $2\,(HO, ClO_5)$ geben: Cl und 3 O und HO, ClO_7 und HO; oder: $4\,HCl\Theta_3$ geben: 2 Cl und $3\,\Theta$ und $2\,HCl\Theta_4$ und $H_2\Theta$ (siehe Ueberchlorsäure).

Die Säure röthet Lackmuspapier zuerst, bleicht es aber alsdann und wenn sie sehr concentrirt ist, entzündet sich das Papier bisweilen beim Trocknen, eben so Leinwand, die man mit der concentrirten Säure benetzt hat und in gelinder Wärme trocknet.

Zink und Eisen werden von der verdünnten Säure unter Entwicklung von Wasserstoffgas gelöst; Jod wird durch die Säure zu Jodsäure oxydirt.

Sauerstoffverbindungen, welche höherer Oxydation fähig sind, werden durch die Säure höher oxydirt; schweflige Säure und phosphorige Säure

[1]) Kämmerer hat das specifische Gewicht der Lösungen der Säure bestimmt, aber nichts darüber veröffentlicht; es existiren nach ihm die Hydrate: HO, ClO_5 + 14 aq. und HO, ClO_5 + 9 aq. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 454.)

z. B. werden in Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandelt, indem gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure gebildet oder Chlor frei wird: 6 (HO, SO_2) und HO, ClO_5 geben: 6 (HO, SO_3) und HCl; oder: 3 ($H_2S\Theta_3$) und $HCl\Theta_3$ geben: 3 ($H_2S\Theta_4$) und HCl. Oder: 5 (HO, SO_2) und HO, ClO_5 geben: 5 (HO, SO_3) und Cl und HO, oder: 5 ($H_2S\Theta_3$) und 2 ($HCl\Theta_3$ geben: 5 ($H_2S\Theta_4$) und 2 Cl und $H_2\Theta$.

Mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) setzt sich die Säure um zu Chlor und Wasser, wie die unterchlorige Säure: 5 HCl und HO, Cl O_5 geben: 6 HO und 6 Cl. — Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sich die Säure ebenfalls; es entstehen Wasser und Chlorwasserstoffsäure, Schwefel scheidet sich aus, wird aber durch überschüssige Säure zu Schwefelsäure oxydirt: 6 HS und HO, ClO_5 geben: 6 HO und HCl und 6 S oder: 3 HS und 2 (HO, ClO_5) geben: 2 HCl und 3 (HO, SO_3).

Die Chlorsäure-Salze sind, wie die Salpetersäure-Salze, alle in Wasser löslich; es giebt kein Fällungs-Reagens für die Säure. Die Lösungen wirken nicht bleichend, werden aber durch Zusatz einer geringen Menge schwefliger Säure bleichend. Das Kaliumsalz ist das am wenigsten lösliche und krystallisirt sehr gut; auch das Bariumsalz, Bleisalz und Silbersalz können in schönen Krystallen erhalten werden; das Calciumsalz und Magnesiumsalz sind zerfliesslich. Die Bereitung des Kaliumsalzes und Bariumsalzes ist oben angegeben worden, die übrigen Salze werden direct aus der Säure und den Basen oder deren Kohlensäure-Salzen dargestellt, oder durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure-Salzen erhalten.

Der Sauerstoff ist in den Chlorsäure-Salzen sehr lose gebunden, sie geben denselben in höherer Temperatur sehr leicht an oxydirbare Körper ab. Die schmelzbaren Salze detoniren mit brennbaren Körpern gemengt, durch Schlag und Reiben und beim Erhitzen sehr heftig. Reibt man z. B. ein wenig (einige Centigramme) chlorsaures Kali mit etwas Schwefel in einer Reibschale, so treten von hellem Knall begleitete Explosionen ein und bisweilen wird die Reibschale zertrümmert. Besonders leicht wird ein Gemisch aus 3 Thln. chlorsaurem Kali und 1 Thl. Schwefelantimon durch Stoss oder Reiben entzündet. Niemals darf man deshalb ein Chlorsäure-Salz mit brennbaren Körpern durch Reiben vermengen.

Schwefelsäure entwickelt aus Chlorsäure-Salzen ein gelbes Gas von eigenthümlichem Geruche, welches stark bleicht (Unterchlorsäure, siehe diese). Lässt man auf ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Zucker mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure fallen, so brennt das Gemenge lebhaft mit heller Flamme ab. Auch Salpetersäure und Salzsäure wirken zersetzend auf Chlorsäure-Salze (siehe Chlorochlorsäure).

Beim Erhitzen bis zum Rothglühen geben die Chlorsäure-Salze Sauerstoffgas aus und es hinterbleibt Chlormetall.

Die Chlorsäure erleidet keine Verwendung, ausser zur Bereitung von Salzen. Chlorsaures Kali ist ein in der Feuerwerkerei zu Buntfeuern häufig benutztes Salz; auch chlorsaurer Baryt dient dazu. Das Gemisch von chlorsaurem Kali und Schwefelantimon dient zu Frictions-Zündern und zu Zündspiegeln. Dem Chemiker ist das chlorsaure Kali ein Material für die Gewinnung von Sauerstoffgas und er benutzt es, mit Salzsäure, als kräftiges Oxydationsmittel. Früher wurde das Salz in grosser Menge zur Bereitung der Zündhölzchen verbraucht, welche man durch Eintauchen in

concentrirte Schwefelsäure entzündete (siehe übrigens chlorsaures Kali, auch Unterchlorsäure).

Das Aequivalent der Chlorsäure und die Zusammensetzung der Säure ergeben sich aus der Analyse des chlorsauren Kalis (Seite 668). Das Salz giebt beim Glühen 39,16 Proc. Sauerstoff aus, hinterlässt nämlich 60,84 Proc. Chlorkalium. Auf 1 Aeq. Chlorkalium (74,6) kommen danach 48 Sauerstoff, also $\frac{48}{8} = 6$ Aeq. Sauerstoff. Davon ist 1 Aeq. an das eine Aequivalent Kalium des Chlorkaliums gebunden, die anderen 5 Aeq. müssen daher mit dem einem Aequivalente Chlor des Chlorkaliums verbunden gewesen sein.

Zur Erkennung und Bestimmung der Chlorsäure. — Freie Chlorsäure (Chlorsäurehydrat) ist durch das oben angegebene Verhalten leicht zu erkennen. Die Lösung ist farblos, reagirt sauer, bleicht Lackmuspapier nicht sogleich, entfärbt sehr verdünnte Indigolösung nicht, wohl aber auf Zusatz von ein wenig schwefliger Säure (es wird Chlor frei), auch auf Zusatz von Salzsäure, scheidet aus Jodkalium nicht sogleich Jod ab, giebt beim Erhitzen Chlor aus u. s. w. Mit kohlensaurem Kali in der Wärme neutralisirt, krystallisiren beim Erkalten glänzende Tafeln von chlorsaurem Kali aus, wenn sie nicht zu verdünnt ist. In Bezug auf das Verhalten gegen Indigolösung mag bemerkt werden, dass Salpetersäure in der Kälte nicht entfärbend auf diese wirkt, schweflige Säure allein sehr langsam, und dass Chlor, unterchlorige Säure und chlorige Säure sogleich entfärben, ohne Zusatz von schwefliger Säure (Frambert). — Die Salze der Chlorsäure gleichen am meisten den Ueberchlorsäure-Salzen, sie geben beim Erhitzen Sauerstoff aus, hinterlassen Chlorid. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen ein gelbes Gas, die Säure färbt sich gelb oder braungelb und es zeigt sich der Geruch nach Unterchlorsäure. Färbt man ihre Lösungen durch Indigolösung blassblau, so tritt auf vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure Entfärbung ein. Ueberhaupt geben begreiflich die Lösungen der Salze, wenn man sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure ansäuert, die Reactionen der freien Säure. Die Indigolösung enthält Schwefelsäure.

Ueberchlorsäure. — Wasserfrei, Formel: ClO_7; Aeq. 91,5 oder 1143,75. — Die Formel auch: $Cl_2\Theta_7$; Aeq. 183. In 100: Chlor 38,7, Sauerstoff 61,3. — Hydrat, Formel: HO,ClO_7 oder $HCl\Theta_4$ (Ueberchlorsäure).

Die wasserfreie Ueberchlorsäure (das Anhydrid) ist nicht bekannt, man kennt aber das Hydrat der Säure (die freie Säure) und Salze derselben. Das Hydrat (die freie Säure) zeichnet sich durch grosse Beständigkeit in seiner Lösung aus und lässt sich destilliren, dadurch unterscheidet es sich wesentlich von dem so leicht zersetzbaren Hydrate der Chlorsäure.

Die Ueberchlorsäure wurde vom Grafen Stadion entdeckt; er nahm die Entstehung ihres Kalisalzes bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali wahr. Trägt man chlorsaures Kali, als feines Pulver und gut getrocknet, in sehr kleinen Antheilen in concentrirte Schwefelsäure, die man in einer offenen Schale sehr gelinde erwärmt, so zerfällt das entstehende Chlorsäurehydrat sogleich in Ueberchlorsäure (hydrat) und Unterchlorsäure: $3\,(HO,ClO_5)$ geben: HO,ClO_7 und $2\,ClO_4$ und $2\,HO$; oder anschaulicher: $3\,ClO_5 = ClO_7$ und $2\,ClO_4$. Die Ueberchlorsäure verbindet sich mit Kali,

die Unterchlorsäure entweicht theils unzersetzt, als gelbes Gas, theils wird sie in Sauerstoff, chlorige Säure und auch Ueberchlorsäure zersetzt. Der Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelsäure, zweifach schwefelsaurem Kali und überchlorsaurem Kali. Behandelt man ihn mit kaltem Wasser, so lässt dies das schwerlösliche überchlorsaure Kali ungelöst und dies kann dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden.

Dies Verfahren der Darstellung von überchlorsaurem Kali, des Salzes, welches zur Bereitung der Säure dient, ist gefährlich, erfordert die grösste Vorsicht, weil die dabei auftretende Unterchlorsäure eine höchst leicht und heftig explodirende Verbindung ist. Es hat jetzt nur noch wegen der entstehenden Unterchlorsäure Interesse (siehe Unterchlorsäure); es sind bequemere Wege zur Darstellung von überchlorsaurem Kali gefunden worden.

Mässig erwärmte Salpetersäure zerlegt, nach Penny, das chlorsaure Kali ruhig; es entweichen Sauerstoff und Chlor, der Rückstand besteht aus salpetersaurem Kali und überchlorsaurem Kali, welche man durch Auflösen in kochendem Wasser trennen kann, indem beim Erkalten das Ueberchlorsäure-Salz in kleinen Krystallen sich ausscheidet. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$4\,(KaO, ClO_5) \text{ und } 3\,(HO, NO_5) \text{ geben: } KaO, ClO_7 \text{ und } 3\,(KaO, NO_5) \text{ und } 3\,Cl \text{ und } 13\,O.$$

Das bequemste Verfahren zur Gewinnung von überchlorsaurem Kali, welches alle anderen überflüssig macht, ist von Serullas entdeckt worden. Wenn man nämlich aus chlorsaurem Kali durch Erhitzen Sauerstoff austreibt, so zeigt sich das geschmolzene Salz bei einem gewissen Punkte der Zersetzung dickflüssig, teigig, und ist dann in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali verwandelt. Das chlorsaure Kali zerfällt also beim Erhitzen nicht unmittelbar in Chlorkalium und Sauerstoff, sondern giebt zunächst, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, Chlorkalium und überchlorsaures Kali:

$$2\,(KaO, ClO_5) \text{ geben: } 4\,O \text{ und } KaCl \text{ und } KaO, ClO_7.$$

Lässt man das geschmolzene Salz erkalten, nachdem es, wie angegeben, teigig geworden ist, zerreibt man es mit kaltem Wasser, so löst dies das leicht lösliche Chlorkalium und lässt das überchlorsaure Kali ungelöst, das dann durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist. Löst man den Salzrückstand in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das überchlorsaure Kali, das Chlorkalium bleibt gelöst. Die Ausbeute an überchlorsaurem Kali ist am grössten, wenn man aus 100 Grm. chlorsaurem Kali durch langsames und mässiges Erhitzen $6^1/_2$ Liter (8 bis 9 Proc.) Sauerstoffgas austreibt; der Rückstand enthält dann 65 bis 66 Proc. überchlorsaures Kali und man gewinnt daraus an 60 Proc. reines Salz (siehe überchlorsaures Kali).

Aus dem, auf die eine oder andere Weise erhaltenen überchlorsauren Kali kann nun die Ueberchlorsäure (das Hydrat in Lösung) mittelst Kieselflusssäure dargestellt werden, wie die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali (Seite 709). Man kocht das gepulverte Salz mit einem Ueberschusse von Kieselflusssäure, giesst, nach dem Erkalten, die saure Flüssigkeit von dem Kieselfluorkalium ab, und kocht sie ein, wobei man sie von Zeit zu Zeit von dem sich noch ausscheidenden Kieselfluorkalium trennt. Sobald dichte Dämpfe der Säure sich zeigen, destillirt man den Rückstand. Es resultirt

ein farbloses, dickflüssiges, der concentrirten Schwefelsäure gleichendes Destillat.

Es ist bei der Chlorsäure gesagt worden, dass diese Säure beim Erhitzen ihrer Lösung Zersetzung erleidet, Chlorgas und Sauerstoff ausgiebt, mit Zurücklassung von Ueberchlorsäure, die dann in höherer Temperatur überdestillirt werden kann. Daraus leitet sich ab, dass man nicht nöthig hat, aus dem chlorsauren Kali überchlorsaures Kali zu bereiten, um dies durch Kieselflusssäure zu zersetzen, dass sich unmittelbar chlorsaures Kali zur Darstellung der Ueberchlorsäure benutzen lässt. Man kocht das chlorsaure Kali mit Kieselflusssäure [Roscoe[1]) nahm auf 600 Grm. des Salzes, die Säure aus 1 Kilogrm. Flussspath], giesst nach dem Erkalten die saure Flüssigkeit von dem Kieselfluorkalium ab und verfährt weiter wie vorhin angegeben. Die Zersetzung der Chlorsäure geht sehr ruhig von statten. Roscoe befreite das Destillat mittelst überchlorsauren Silberoxyds und überchlorsauren Baryts, von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und rectificirte es dann, um vollkommen reine Säure zu erhalten. Das chlorsaure Kali liefert etwa $^1/_8$ seines Gewichts concentrirte Säure (a. a. O.).

Die Destillirbarkeit der concentrirten Ueberchlorsäure gestattet, dieselbe aus dem überchlorsauren Kali durch Destillation mit Schwefelsäure darzustellen, wie es, beiläufig gesagt, schon Graf Stadion gethan. Nativelle empfiehlt auf folgende Weise zu operiren. Man übergiesst in einer Retorte 10 Thle. des fein zerriebenen Salzes mit 20 Thln. reiner salpetersäurefreier Schwefelsäure, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, legt ohne Lutum eine Vorlage vor, welche gut abgekühlt werden kann und erhitzt. Sobald das Salz gelöst worden ist und die Entwickelung der Ueberchlorsäure beginnt, mässigt man die Temperatur und erhält sie auf ohngefähr 140⁰ oder doch so, dass der Inhalt der Retorte nie ins Sieden kommt, wo dann die Säure nicht bedeutend mit Schwefelsäure und Salzsäure vermengt übergeht. Wenn der Rückstand farblos geworden ist, und die Tropfen nur langsam auf einander folgen, wird die Operation beendet, weil von da an sehr viel Schwefelsäure überdestillirt. Man erhält so 3 Thle. einer Säure von 1,45 specif. Gewicht. Um die gewonnene Säure von Chlor und Schwefelsäure zu reinigen, setzt man zu derselben von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd so lange, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, decantirt oder filtrirt und giebt dann frisch gefällten kohlensauren Baryt hinzu bis zur Entfernung aller Schwefelsäure oder vielmehr, bis eine kleine Menge von überchlorsaurem Baryt entstanden ist, und filtrirt wieder. Hierauf destillirt man die silberhaltige und barythaltige Säure, am besten aus dem Oelbade. Man hält dabei die Temperatur sehr lange unter 140^0 C., wo fast nur Wasser übergeht, dann wechselt man die Vorlage und destillirt nun die concentrirte Säure ab. Ohngefähr $1^1/_2$ Thl. Säure von 1,72 bis 1,82 specif. Gewicht werden erhalten.

Wendet man zur Zersetzung des überchlorsauren Kalis, mittelst Schwefelsäure, durch Destillation, die Schwefelsäure concentrirt an oder destillirt man die concentrirte flüssige Ueberchlorsäure mit dem 4- bis 5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Theil der Ueberchlorsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegt, was aber unzersetzt übergeht, erstarrt in

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 347.

der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse, welche an der Luft zerfliesst und in Wasser geworfen Zischen veranlasst.

Der Vorgang bei der Destillation der concentrirten Ueberchlorsäure für sich und mit Schwefelsäure, so wie die chemische Natur des flüssigen und des starren Destillats sind neuerlichst von Roscoe aufgeklärt worden (a. a. O.). Wenn man verdünnte wässrige Ueberchlorsäure der Destillation unterwirft, so geht zuerst Wasser über, später kommt verdünnte Säure. Der Siedepunkt steigt dabei bis 203° C., die dann übergehende Säure hat eine constante Zusammensetzung, welche nahezu der Formel: $HO, ClO_7 + 2aq$ (Terhydrat) oder $HCl\Theta_4 + 2aq$ (Bishydrat) entspricht. Roscoe fand in derselben 72,4 Proc. Hydrat, die Formel verlangt 73,6 Proc.

Wird diese concentrirte Säure mit dem vierfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, so beginnt bei 110° C. Zersetzung; dichte weisse Dämpfe treten auf und eine leicht bewegliche gelbe Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage. Die Temperatur steigt allmälig auf 200° C., wo dickflüssige Tropfen überdestilliren, die, sobald sie mit der gelben Flüssigkeit zusammenkommen, zu einer krystallinischen Masse erstarren. Die Flüssigkeit sowohl wie die Krystalle enthalten immer eine ziemliche Menge von übergerissener Schwefelsäure und müssen deshalb rectificirt werden. Die Krystalle in einer Retorte bis 110° C. erhitzt, zeigen das oben beschriebene Verhalten des Gemisches aus concentrirter Ueberchlorsäure und Schwefelsäure; es destillirt zuerst eine stark rauchende bewegliche Flüssigkeit, später bei 200° C. kommen dickflüssige Tropfen, die mit der flüchtigen Flüssigkeit wieder Krystalle liefern. Dieselben Krystalle entstehen, wenn man die Destillation unterbricht, nachdem die flüchtigere Flüssigkeit übergegangen ist und zu derselben Wasser giebt; sie werden so ganz frei von Schwefelsäure erhalten. Das flüchtige flüssige leicht bewegliche rauchende Destillat ist Ueberchlorsäurehydrat: HO, ClO_7 oder $HCl\Theta_4$ (Ueberchlorsäure); die Krystalle sind das Hydrat: $HO, ClO_7 + aq.$ (Bishydrat) oder $HCl\Theta_4 + aq.$ (Hydrat).

Zur Darstellung des Hydrats: HO, ClO_7 operirt man am besten auf folgende Weise: Man destillirt 1 Thl. überchlorsaures Kali mit 4 Thln. ganz concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Es resultiren so von 100 Thln. Salz 14 Thle. Krystalle, welche durch Schwefelsäure stark verunreinigt sind. Man schmilzt sie, bringt die Flüssigkeit in eine kleine Retorte und erhitzt diese vorsichtig. Bei 110 C. tritt die oben beschriebene Zersetzung ein, dichte weisse, nach Chlor riechende Dämpfe entwickeln sich und in der Vorlage verdichtet sich das Hydrat als gelblich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Bei sehr vorsichtiger, langsamer Destillation wird es ganz farblos erhalten. Man unterbricht die Destillation sobald Krystalle im Halse der Retorte sich zeigen.

Das reine Ueberchlorsäurehydrat (die Ueberchlorsäure) ist eine farblose, höchst ätzende, rauchende Flüssigkeit von 1,782 specif. Gewicht bei 15,5° C. Man muss damit höchst vorsichtig umgehen; ein Tropfen erzeugt auf der Haut eine schmerzende Wunde, die sehr langsam heilt. Es zieht äusserst begierig Feuchtigkeit an, erhitzt sich mit Wasser unter Zischen. Es ist sehr unbeständig und höchst explosiv; in kleinen Glaskugeln aufbewahrt, beginnt die Zersetzung, auch im Dunkeln, nach einigen Tagen, es färbt sich dunkel und nach einiger Zeit (1 bis 2 Wochen) erfolgt plötzlich Explosion. Lässt man einen Tropfen auf Papier, Holz, kohlenstoff-

haltige Substanzen überhaupt, fallen, so tritt von Feuererscheinung begleitete Explosion ein; besonders heftig explodirt das Hydrat mit Kohle. Mit Aether, bisweilen auch mit Alkohol explodirt es ebenfalls. Beim Erhitzen färbt es sich zunehmend dunkler; bei 75° C. beginnt Zersetzung, die Temperatur steigt dann noch, bleibt bei etwa 90° C. einige Zeit constant, es treten weisse Nebel und ein gelbes, wie Unterchlorsäure riechendes Gas auf und es destilliren einige Tropfen einer dunkeln, höchst explosiven Flüssigkeit über. Der Rückstand ist farblos und erstarrt beim Erkalten zu weissen Krystallen.

Das krystallisirte Hydrat wird am reinsten erhalten, wenn man das vorige flüssige Hydrat vorsichtig mit soviel Wasser vermischt, dass das Gemisch beim Erkalten erstarrt. Die Krystalle sind meist gelblich, werden aber am Lichte nach einiger Zeit farblos, im Sonnenlichte sehr schnell. Beim Abkühlen einer Flüssigkeit, die etwas überschüssiges Wasser enthält, kann man zolllange Nadeln erhalten. Die Krystalle rauchen an der Luft, zerfliessen sehr schnell, lösen sich in Wasser unter starker Erhitzung. Sie schmelzen bei 50° C. zu einer Flüssigkeit von 1,811 specif. Gewicht. Auf organische Stoffe wirken sie wie das vorige Hydrat, aber weniger energisch. Bei 110° C. zersetzen sie sich in oben angegebener Weise; es geht das Hydrat: HO, ClO_7 über und bei 203° C. folgt das Hydrat: $HO, ClO_7 + 2 aq.$ die der concentrirten Schwefelsäure gleichende flüssige Säure.

Während also das erste Hydrat (oder die Säure), die leicht bewegliche Flüssigkeit, sehr unbeständig ist, zeigt das zweite Hydrat, das krystallisirte, schon weit grössere Beständigkeit und das dritte Hydrat, die dickflüssige Säure, kann sogar sehr beständig genannt werden. Die Lösung desselben wirkt nicht bleichend, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff und ähnliche oxydirbare Körper werden dadurch nicht oxydirt. Sie löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas und hat alle Eigenschaften einer starken Säure.

Die Salze der Ueberchlorsäure sind im Allgemeinen sehr löslich, meist sogar zerfliesslich, nur das Kalisalz ist wenig löslich. Die Bereitung des Kalisalzes ist oben besprochen; andere Salze werden direct aus der Säure und Base, oder deren Kohlensäure-Salze dargestellt, oder durch Wechselzersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure-Salzen erhalten. Die Salze geben beim Erhitzen Sauerstoffgas aus, und es bleiben Chloride zurück, verhalten sich also wie Chlorsäure-Salze, aber erfordern zur Zerlegung eine höhere Temperatur als diese. Sie verbrennen die brennbaren Körper, mit diesen erhitzt, nicht so energisch als die Chlorsäure-Salze, aber Gemenge derselben mit brennbaren Körpern können doch durch Schlag und Reiben heftig explodiren. Das Kalisalz wird wie chlorsaures Kali zu Buntfeuern und Feuerwerkssätzen benutzt. Aus der Analyse des Kalisalzes lässt sich das Aequivalent der Ueberchlorsäure und die Zusammensetzung derselben finden (Seite 711).

Die Wege zur Erkennung der Ueberchlorsäure ergeben sich aus Obigem. Die Lösung der Säure unterscheidet sich von der ebenfalls geruchlosen Lösung der Chlorsäure durch weit grössere Beständigkeit. In nicht zu verdünnter Lösung entsteht auf Zusatz von Kalisalzen, eine körnige krystallinische Ausscheidung von überchlorsaurem Kali. Ueberchlorsaures Kali färbt Schwefelsäure nicht. Die quantitative Bestimmung in den Salzen geschieht in der Regel aus dem Verluste; man bestimmt die Menge der

Base. Auch aus der Menge des zurückbleibenden Chlorids und dessen Chlorgehalt ist die Menge der Säure zu berechnen.

Chlorige Säure. — Wasserfrei, Formel: ClO_3; Aeq. 59,5 oder 743,75; Formel auch $Cl_2\Theta_3$; Aeq. 119. In 100: Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37. — Hydrat, Formel: HO,ClO_3 oder $HCl\Theta_2$ (chlorige Säure).

Die chlorige Säure ist wasserfrei (als Anhydrid) und in Salzen gekannt. Die wässrige Lösung des Anhydrids, das ein gelbes, schon in sehr mässig hoher Temperatur zersetzbares Gas ist, kann als eine Lösung des Hydrats der Säure betrachtet werden.

Die Existenz der chlorigen Säure, derjenigen Oxydationsstufe des Chlors, welche der salpetrigen Säure entspricht, wurde längst vermuthet und vorhergesagt, aber es gelang erst im Jahre 1843 Millon [1]), dieselbe darzustellen, ihr Verhalten gegen Basen und die Zusammensetzung ihrer Salze zu ermitteln. Es lässt sich zwar sagen, dass man schon vor Millon Chlorigsäure-Salze unter den Händen gehabt habe, aber es muss dann hinzugefügt werden, dass die Natur und Zusammensetzung derselben nicht erkannt oder verkannt worden sei. So hielt Martens die Salze, welche durch Einwirkung von Unterchlorsäure auf Basen entstehen, für Unterchlorsäure Salze, während sie doch in der That Gemenge sind von Chlorsäure-Salzen und Chlorigsäure-Salzen. Ebenso muss dahin gestellt bleiben, ob die chlorhaltigen Körper, welche von Mulder durch Einwirkung des Chlors auf Protein, Leim u. s. w. erhalten worden sind, und in denen er chlorige Säure annimmt, diese Säure wirklich enthalten [2]). Das Wirksame der bleichenden Chlorverbindungen, was man ebenfalls für chlorige Säure zu nehmen geneigt war, hat sich als unterchlorige Säure erwiesen. Millon erkannte zuerst, dass die Unterchlorsäure (ClO_4) und seine Chlorochlorsäure (Cl_3O_{13}), wenn sie mit Basen zusammengebracht werden, Gemenge von Chlorigsäure-Salzen und Chlorsäure-Salzen geben und er fand dann bald den Weg, die chlorige Säure und deren Salze rein darzustellen.

Die chlorige Säure ist die beständigste Sauerstoffverbindung des Chlors bei Anwesenheit irgend eines desoxydirenden Körpers, wenn man sich nur innerhalb der Schranken der Temperatur hält, jenseits der die Säure und ihre Verbindungen zersetzt werden. Sie bildet sich stets, wenn eine Lösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure mit desoxydirenden Substanzen zusammengebracht wird, z. B. mit verschiedenen Metallen, mit arseniger Säure, mit Stickstoffoxyd, mit Weinsäure, Zucker, Eiweiss u. s. w.

Zur Darstellung der Säure rührt man, nach Millon, 15 Thle. fein zerriebene arsenige Säure (AsO_3) und 20 Thle. gepulvertes chlorsaures Kali mit Wasser zu einem flüssigen Teige an, übergiesst diesen mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specifischem Gewichte und 20 Thln. Wasser, giebt das Gemenge in einen Kolben oder eine Kochflasche, welche damit bis in den Hals hinein angefüllt werden müssen und befestigt in deren Halse ein Gasleitungsrohr. Bei 25° C. erfolgt nach einigen Augenblicken die Reaction von selbst, man kann sie ohne Furcht sofort beginnen lassen, wenn man eine einzige glühende Kohle unter das Entwickelungsgefäss bringt oder noch besser, wenn man dasselbe im

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 401. — [2]) Vergl. de Vry, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 248.

Wasserbade erwärmt. Die Temperatur soll, nach **Millon**, 45 bis 50° C. nicht übersteigen, kann aber, nach **Schiel**, ohne Gefahr etwas erhöht werden, wenn der Hals des Entwickelungsgefässes sich ausserhalb des Wasserbades befindet. Das entweichende Chlorigsäuregas lässt man auf den Boden trockner Flaschen treten, aus denen es die Luft verdrängt, oder man leitet es zur Absorption in Wasser. Soll es getrocknet werden, so lässt man es durch eine Chlorcalciumröhre gehen. Die Operation ist beendet, wenn das Gemenge in dem Entwickelungsgefässe sich entfärbt.

Der Process, welchem die chlorige Säure hierbei ihre Entstehung verdankt, lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

KaO, ClO_5 und HO, NO_5 geben: KaO, NO_5 und HO, ClO_5,

dann HO, ClO_5 und AsO_3 geben: AsO_5 und ClO_3 und HO.

Hiernach macht die Salpetersäure aus dem chlorsauren Kali zunächst Chlorsäure(hydrat) frei und dieser entzieht die arsenige Säure 2 Aeq. Sauerstoff, indem sie zu Arsensäure wird. **Millon** erläutert indess den Process auf andere Weise. Die Desoxydation der, durch die Salpetersäure frei gemachten Chlorsäure erfolgt nach demselben nicht unmittelbar durch die arsenige Säure, sondern diese wirkt zunächst desoxydirend auf die überschüssig vorhandene Salpetersäure. In Folge dieser Desoxydation der Salpetersäure wird Stickstoffoxyd frei ($2\,HO, NO_5$) und $3\,AsO_3 = 3\,AsO_5$ und $2\,NO_2$ und $2\,HO$), das Stickstoffoxyd entzieht nun einem anderen Theile Salpetersäure Sauerstoff, desoxydirt diese zu salpetriger Säure, indem es ebenfalls zu salpetriger Säure wird (HO, NO_5 und $2\,NO_2 = 3\,NO_3$ und HO) und die salpetrige Säure erst entzieht der Chlorsäure Sauerstoff, verwandelt dieselbe in chlorige Säure, indem sie wiederum zu Salpetersäure wird (HO, ClO_5 und $NO_3 = HO, NO_5$ und ClO_3). So wiederholt sich fortwährend das Spiel, es findet abwechselnd Desoxydation der Salpetersäure und Reoxydation der salpetrigen Säure statt, so lange noch arsenige Säure vorhanden ist, welche der Salpetersäure Sauerstoff zu entziehen vermag und so lange sich noch Chlorsäure vorfindet, welche der entstandenen salpetrigen Säure Sauerstoff abgeben kann.

Denkt man sich 3 Aeq. arsenige Säure, 3 Aeq. Chlorsäure und 3 Aeq. Salpetersäure in Wechselwirkung, so verläuft der Process wie folgt:

$3\,AsO_3$ und $3\,(HO, NO_5)$ geben zunächst: $3\,AsO_5$ und $2\,NO_2$ und HO, NO_5 und $2\,HO$.

$2\,NO_2$ und HO, NO_5 geben alsdann: $3\,NO_3$ und HO.

$3\,NO_3$ und $3\,(HO, ClO_5)$ geben endlich: $3\,(HO, NO_5)$ und $3\,ClO_3$.

Stickstoffoxyd allein wirkt weder auf Chlorsäure noch auf chlorsaures Kali, die salpetrige Säure aber veranlasst sogleich die Zersetzung beider, und die Bildung von chloriger Säure, und so tritt diese Säure immer auf, wenn chlorsaures Kali mit Salpetersäure zusammengebracht wird unter Umständen, welche die Entstehung von salpetriger Säure gestatten. Löst man z. B. in Salpetersäure von + 40 bis 45° C. chlorsaures Kali auf und leitet man bei dieser Temperatur Stickstoffoxydgas durch die Lösung, so entweicht Chlorigsäuregas in reichlicher Menge. Bemerkt zu werden verdient aber doch, dass die Chlorsäure durch arsenige Säure und Weinsäure unmittelbar desoxydirt werden kann.

Die Salpetersäure, welche zur Darstellung der chlorigen Säure, nach obigem Verfahren, dienen soll, muss völlig rein sein, frei von Salzsäure und Schwefelsäure, weil diese zur Bildung von Unterchlorsäure und in Folge

davon zu starken Erschütterungen Veranlassung geben würden. Arbeitet man genau wie angegeben, so schreitet die Operation so ruhig vor, wie die Entwickelung von Chlor und von Kohlensäure in einem Gasentbindungsapparate. Zuweilen treten Erschütterungen ein, und diese können selbst den Bruch einer Flasche herbeiführen, aber niemals nehmen diese Erschütterungen den Charakter der heftigen Explosion an, die das Arbeiten mit Unterchlorsäure so gefährlich machen, und jede Gefahr lässt sich leicht dadurch verhüten, dass man den Apparat mit einem doppelt zusammen gelegten Tuche bedeckt.

Anstatt der arsenigen Säure kann man auch Weinsäure anwenden. Das Verhältniss der Materialien ist dann: 1 Thl. Weinsäure, 4 Thle. chlorsaures Kali, 6 Thle. Salpetersäure, 8 Thle. Wasser (Millon). Man erhält hier die chlorige Säure gemengt mit Kohlensäuregas, was für manche Zwecke ohne Belang ist, so für die Darstellung der wässrigen Lösung und des Barytsalzes. Als de Vry [1]) heisse Lösungen gleicher Aequivalente chlorsauren Kalis und Weinsäure vermischte, krystallisirte beim Erkalten ein Doppelsalz von chlorsaurem und weinsaurem Kali aus, und die Mutterlauge, welche stark sauer reagirte, und welche freie Chlorsäure und Weinsäure enthielt, gab beim Erhitzen eine reichliche Menge Chlorigsäuregas gemengt mit Kohlensäuregas.

Schiel [2]) empfiehlt 2 Thle. chlorsaures Kali, 0,6 bis 0,8 Thle. Rohrzucker, 3 Thle. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, 3 bis 4 Thle. Wasser zur Entwickelung des Gases (kohlensäurehaltigen).

Chlorigsaures Bleioxyd, dessen Bereitung unten folgen wird (Chlorigsäure-Salze), liefert, wenn es in einer Gasentbindungsflasche mit einem Gemische von gleichen Maasstheilen Schwefelsäure und Wasser auf 40 bis 50°C. erwärmt wird, sehr leicht das reinste Chlorigsäuregas.

Das Chlorigsäuregas (Anhydrid der chlorigen Säure) ist tief grünlich gelb. Sein specifisches Gewicht ist 2,646 gefunden worden. Es riecht dem Unterchlorigsäuregase ähnlich, reizt Kehle und Lungen sehr. Durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz wird es nicht verflüssigt. Bei + 57° C. zersetzt es sich unter schwacher Explosion in seine Bestandtheile, es entsteht aber zugleich auch etwas Ueberchlorsäure. Beim Zusammentreffen desselben mit den meisten Nichtmetallen und den diesen nahe stehenden Metallen, so mit Schwefel, Phosphor, Tellur, Arsen findet ebenfalls Detonation statt. Jod absorbirt das Gas, es entstehen Jodsäure und Chlorjod; Brom ist ohne Wirkung auf dasselbe. Auch Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Silber, Zink und Eisen bleiben lange Zeit unverändert, wenn sie fein zertheilt mit dem Gase in Berührung sind. Quecksilber absorbirt aber das Gas ohne Rückstand. Die Oxyde, welche den Sauerstoff nicht sehr lose gebunden enthalten, nehmen das Gas nur sehr langsam auf; mit Silberoxyd zersetzt es sich augenblicklich, es entstehen Chlorid und Chlorsäure-Salz.

Von Wasser wird das Chlorigsäuregas reichlicher aufgenommen als Chlorgas; 1 Vol. Wasser löst nämlich bei 8 bis 10° C. mehr als 10 Vol. davon auf (Schiel). Die gesättigte Lösung ist gelbroth, die verdünnte grüngelb; einige Blasen des Gases reichen aus 1 Liter Wasser zu färben. Die Lösung erzeugt, auf die Haut gebracht, nach einigen Augenblicken

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 248. — [2]) Ebend. Bd. CIX, S. 319.

gelbe Flecken und schmeckt brennend. Sie bleicht Indigolösung und Lackmusaufguss; ihr Bleichvermögen in gesättigtem Zustande ist mehr als das 10fache des Bleichvermögens des gesättigten Chlorwassers [1]).

Metalle reagiren auf die wässrige Lösung energischer als auf das Gas. Quecksilber giebt damit Oxychlorid, Kupfer ein Gemenge von Chlorsäure-Salz und Chlorid. Zink und Blei geben anfangs Chloride und Chlorigsäure-Salz, schliesslich Chlorid und Chlorsäure-Salz. Gold, Platin, Antimon wirken nicht darauf. Mit den Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Säure äusserst langsam zu Salzen (siehe unten). Auf die Salze der Oxyde, welche höherer Oxydation fähig sind, z. B. auf Manganoxydul-, Zinnoxydul-, Eisenoxydul-, Quecksilberoxydul-Salze, wirkt sie oxydirend. Wie sich schon aus der Bereitung ergiebt, oxydirt sie aber nicht die arsenige Säure zu Arsensäure, wodurch sie sich von Chlor, der unterchlorigen Säure und Chlorochlorsäure unterscheidet. Sie wirkt deshalb entfärbend auf Indigolösung, auch wenn arsenige Säure zugegen ist.

Die Chlorigsäure-Salze sind zum Theil sehr interessant; die Salze der alkalischen Basen werden direct aus den Basen und der chlorigen Säure dargestellt, oder durch Wechselzersetzung aus chlorigsaurem Baryt und Schwefelsäure-Salzen bereitet, die schwerlöslichen ebenfalls durch Wechselzersetzung erhalten. Bei der Darstellung der Salze der alkalischen Basen zeigt sich die bemerkenswerthe Erscheinung, dass die chemische Vereinigung der Säure und Basen sehr langsam erfolgt. Setzt man nach und nach wässrige chlorige Säure zu Kalilauge, so dass das Kali im Ueberschusse bleibt, so ist eine ganze Stunde erforderlich zur wirklichen chemischen Vereinigung [2]). Obgleich nämlich die Flüssigkeit sogleich farblos wird, so findet man bei näherer Untersuchung doch, dass sich nicht sogleich chlorigsaures Kali gebildet hat; denn es giebt z. B. salpetersaures Bleioxyd damit anfangs einen gelblich weissen Niederschlag, welcher bald braun wird, indem er sich in Superoxyd verwandelt, während die Lösung des chlorigsauren Kalis gelbe Flittern von chlorigsaurem Bleioxyd liefert. Wenn die Säure im Ueberschusse vorhanden ist, oder wenn man mehrmals nach einander davon zu der Kalilösung giebt, bis die Flüssigkeit etwas gefärbt bleibt, so hat man dann chlorigsaures Kali in derselben. Wird die Lösung langsam, auch im luftleeren Raume neben Schwefelsäure, abgedampft, so erhält man nicht Chlorigsäure-Salz, sondern ein Gemenge von Chlorid und Chlorsäure-Salz: $3(KaO, ClO_3)$ geben: $KaCl$ und $2(KaO, ClO_5)$. Wenn man aber die Lösung rasch über freiem Feuer zur völligen Trockenheit bringt oder bis zum Salzhäutchen verdampft und dann in den luftleeren Raum stellt, so ist die Zersetzung gering und man erhält das Chlorigsäure-Salz rein.

Wie das Kalisalz sind das Natron-, Baryt- und Strontian-Salz zu erhalten. Zur Bereitung der letzteren beiden kann man recht gut das mittelst Weinsäure oder Zucker gewonnene Chlorigsäuregas in die Lösungen der Basen leiten, da die Kohlensäure, mit welcher das Gas in diesem Falle gemengt ist, durch den Baryt und Strontian abgeschieden wird. Die Koh-

[1]) Schiel sagt das 14fache, nimmt aber an, dass 1 Vol. Wasser nur 2 Vol. Chlorgas löse. — [2]) Dies scheint anzudeuten, dass die Lösung der Säure nicht das Säurehydrat, sondern Anhydrid enthält.

lensäure-Salze der Alkalien und alkalischen Erden widerstehen der Einwirkung der chlorigen Säure, sind also zur Bereitung der Chlorigsäure-Salze nicht brauchbar.

Das chlorigsaure Kali und Natron und das Strontiansalz zerfliessen. Das trockene Kalisalz ändert sich bei 160° C. in chlorsaures Kali und Chlorkalium um; das Natronsalz wird auf gleiche Weise bei 250° C., das Barytsalz bei 235° C., das Strontiansalz bei 208° C. zersetzt.

Chlorigsaures Bleioxyd und Silberoxyd werden durch wechselseitige Zersetzung dargestellt. Giebt man zu einer Lösung des Barytsalzes, welche am besten einen grossen Ueberschuss von chloriger Säure enthält, eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, unter Vermeidung eines Ueberschusses, so entsteht eine reichliche Ablagerung von schwefelgelben Flittern, welche chlorigsaures Bleioxyd sind. Das Salz wird bei 126° C. mit einer Art Explosion zerlegt. Durch Schwefelwasserstoff wird es im ersten Augenblicke schwarz, schnell aber wird es wieder weiss durch Umänderung des Schwefelbleies in schwefelsaures Bleioxyd. Dass es durch Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, zerlegt wird und Chlorigsäure-Gas ausgiebt, ist schon oben erwähnt worden (Seite 718). Bei der Darstellung des Silbersalzes auf diesem Wege muss die Lösung des Alkalisalzes einen Ueberschuss an Alkali enthalten, weil die freie chlorige Säure durch das Silbersalz in Chlorsäure verwandelt werden würde. Der Niederschlag, welchen man erhält, ist dann natürlich ein Gemenge von chlorigsaurem Silberoxyd und Silberoxyd; kocht man denselben mit Wasser, so löst sich das erste auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben Flittern. Das Silbersalz explodirt bei 105°; mit Schwefelblumen gemengt, bewirkt es Entzündung des Schwefels, wie es auch das Bleisalz thut. Man braucht nur ein Gemenge des Bleisalzes mit Schwefel mit einem Glasstabe zu reiben, um die Entzündung herbeizuführen.

Bis jetzt erleiden weder die chlorige Säure noch ein Salz derselben Anwendung. Schiel empfiehlt, die Lösung der Säure, welche recht beständig ist, anstatt des Chlorwassers zu benutzen und glaubt, dass das Bleisalz für gewisse Zündsätze sehr geeignet sei (siehe chlorigsaures Bleioxyd).

Das Aequivalent der chlorigen Säure kann durch die Analyse des Bleisalzes gefunden werden. Man zerlegt eine gewogene Menge desselben durch Schwefelsäure und berechnet aus der Menge des schwefelsauren Bleioxyds die Menge des Bleioxyds. Der Versuch zeigt, dass das Salz in 100 enthält: Bleioxyd 65,23, chlorige Säure 34,77. Auf 1 Aeq. Bleioxyd (111,6) kommen hiernach 59,46 chlorige Säure, welche das Aequivalent sind, da kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, dass das Salz nicht auf 1 Aeq. Bleioxyd, 1 Aeq. der Säure enthalte.

Das Gewichtsverhältniss des Chlors zum Sauerstoff, die Zusammensetzung der Säure, lässt sich auf die Weise finden, dass man ermittelt, wie viel Chlor in 100 Thln. chlorigsaurem Bleioxyd enthalten ist. Man mengt für diesen Zweck eine gewogene Menge des Salzes mit dem doppelten Gewichte kohlensauren Natrons und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel; es entsteht Chlornatrium, welches durch Wasser gelöst wird. Man übersättigt die Lösung mit Salpetersäure, um den vorhandenen Ueberschuss an kohlensaurem Natron zu zersetzen, und fällt dann das Chlor mit Silberlösung als Chlorsilber, aus welchem die Menge des Chlors berechnet wird.

Der Versuch ergiebt, dass 100 chlorigsaures Bleioxyd 20,72 Chlor enthalten. Die 34,77 chlorige Säure in 100 des Salzes (siehe oben) bestehen daher aus 20,72 Chlor und 14,05 Sauerstoff, und in 1 Aeq. der Säure (59,46) sind also 35,5 Chlor und 24 Sauerstoff enthalten, was 1 Aeq. des ersteren und 3 Aeq. des letzteren beträgt.

Giebt man zu einer Lösung von chloriger Säure schweflige Säure, so entstehen Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure in dem Verhältnisse von 1 Aeq. der ersteren zu 4 Aeq. der letzteren, was ebenfalls die Formel: ClO_3 begründet.

Auch aus dem Volumen-Verhältnisse, in welchem Chlorgas und Sauerstoffgas bei der Zersetzung des Chlorigsäuregases auftreten, lässt sich die Zusammensetzung des Gases berechnen. Füllt man auf Seite 705 beschriebene Weise Glaskugeln, die an beiden Seiten zu langen, dünnen Spitzen ausgezogen sind, mit dem Gase, schmilzt man sie zu, und setzt man sie dem Sonnenlichte aus, so zersetzt sich das Gas sehr schnell in ein Gemenge von 1 Vol. Chlorgas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas. Das Chlorigsäuregas enthält also auf 2,45 Chlorgas, 1,10563 . 1,5 Sauerstoffgas.

Das specifische Gewicht des Chlorigsäuregases ist von Millon 2,646, von Schiel[1]) 2,662 gefunden worden. Sehen wir zu, welche Verdichtung bei der Vereinigung der beiden gasförmigen Bestandtheile stattfindet:

1 Vol. Chlorgas	2,45
$1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas	1,66
	4,11.

Die Zahl 4,11 ist das Anderthalbfache des specifischen Gewichts (2,66 . 1,5 = 3,99); 1 Vol. Chlorgas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas geben also $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorigsäuregas, 2 Vol. Chlorgas und 3 Vol. Sauerstoffgas (was der Formel ClO_3 entspricht), 3 Vol. Chlorigsäuregas; es erfolgt bei der Vereinigung Verdichtung in dem Verhältnisse von 5 : 3; ein ganz ungewöhnliches und anomales Verhältniss.

Zur Erkennung und Bestimmung der chlorigen Säure. — Die chlorige Säure unterscheidet sich von den ähnlichen, Indigolösung bleichenden Körpern, dem Chlor, der unterchlorigen Säure, der Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure, dadurch, dass ihr Bleichvermögen durch arsenige Säure nicht aufgehoben wird. Das Chlorigsäuregas wird durch Erhitzen unter geringer Erschütterung zersetzt, Unterchlorigsäuregas und Chlorochlorsäuregas unter heftiger Explosion. Die letzteren beiden Säuren liefern mit Basen Chlorsäure-Salze und Chlorigsäure-Salze. Die Chlorigsäure-Salze gleichen sehr einem Gemenge von Chlorsäure-Salzen und Chloriden; ein solches Gemenge giebt nämlich bei der Einwirkung stärkerer Säuren ein Gemisch von Chlor und Chlorochlorsäure aus, das der chlorigen Säure ähnlich ist. Schwefelsäure, welche mit dem 8- bis 10fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, wirkt indess bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Gemenge von Chlorsäure-Salz und Chlorid, zersetzt aber das Chlorigsäure-Salz. Die quantitative Bestimmung der Säure in den Salzen ist wie die der Chlorsäure.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 115.

Unterchlorsäure. — Wasserfreie Säure, Anhydrid: Formel: ClO_4 oder $Cl\Theta_2$. — In 100: Chlor 52,5, Sauerstoff 47,5.

Das Anhydrid der Säure (die wasserfreie Säure) ist ein gelbgrünes Gas, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es, unter furchtbarer Explosion, zersetzt wird, ohne dass man immer die Ursache angeben kann. Es wird von Wasser reichlich aufgenommen, wahrscheinlich unverändert, nicht indem Hydrat entsteht. Das Anhydrid und die Lösung verhalten sich nämlich gegen Basen wie Untersalpetersäure(anhydrid), sie geben mit den Basen nicht Unterchlorsäuresalze, sondern ein Gemenge von Chlorsäure- und Chlorigsäure-Salzen. Betrachtet man daher die Untersalpetersäure als eine Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure ($2\,NO_4 = NO_3, NO_5$), so muss man auch die Unterchlorsäure für eine Verbindung von chloriger Säure und Chlorsäure nehmen ($2\,ClO_4 = ClO_3, ClO_5$). Manche Chemiker nennen die Unterchlorsäure Chlorperoxyd, wie sie die Untersalpetersäure Stickstoffperoxyd nennen (siehe Seite 437, 440 und 441).

Unterchlorsäure entsteht, neben Ueberchlorsäure, bei der Einwirkung von concentrirter, oder wenig verdünnter Schwefelsäure auf chlorsaures Kali ($3\,ClO_5 = ClO_7$ und $2\,ClO_4$; Seite 711). Schon Chenevix bemerkte das Auftreten eines gelben Gases und einer gelben Flüssigkeit bei der Destillation von chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure, da aber der Versuch stets mit einer Explosion endete, welche den Apparat zertrümmerte, so konnte er weder Gas noch Flüssigkeit weiter untersuchen. Später beschäftigten sich fast gleichzeitig H. Davy und Graf Stadion mit Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali, und da es ihnen gelang, das gasförmige Zersetzungsproduct dieser Einwirkung so zu erhalten, dass sich dessen Eigenschaften ermitteln liessen, so werden sie als die Entdecker desselben genannt. Stadion fand dafür aus seinen Versuchen die Formel: ClO_3, hielt es für gebildet aus 2 Vol. Chlorgas und 3 Vol. Sauerstoff und nannte es deshalb dreifach oxygenirtes Chlor. Davy's Versuche ergaben als Producte seiner Zersetzung 2 Vol. Chlorgas auf 4 Vol. Sauerstoffgas, was zu der Formel: ClO_4 führte. Er nannte es Chloroxyd. Spätere Versuche von Gay-Lussac und Soubeiran und von Millon haben diese letztere Zusammensetzung bestätigt und Millon gelang es, unsere fragliche Verbindung im vollkommen reinen Zustande zu erhalten und die Ursache nachzuweisen, weshalb Stadion abweichende Resultate erhalten hat.

Die älteren Verfahrungsweisen, mittelst chlorsauren Kalis und Schwefelsäure möglichst ohne Gefahr Unterchlorsäuregas zu bereiten (sie rühren von Davy, Gay-Lussac und Graf Stadion her), können übergangen werden. Nach Millon [1]) muss man die Schwefelsäure bei sehr erniedrigter Temperatur auf das Salz einwirken lassen. Stellt man die Säure, in einem Platintiegel, in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, so kann man die Operation mit 30 bis 40 Grm. des chlorsauren Kalis vornehmen. Das Salz wird fein zerrieben und nach und nach in die erkältete Säure eingetragen. Nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasstabe um. Wenn das Gemenge eine etwas dicke ölige Consistenz angenommen hat, so giesst man es mittelst eines Trichters in einen kleinen Kolben oder einen Ballon, welcher nur bis zum dritten Theile angefüllt werden darf. Man hat sorg-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 401.

fältig zu vermeiden, den Hals des Kolbens da, wo nachher der Kork eingesetzt werden soll, mit dem Gemenge zu benetzen, weil dadurch eine Explosion hervorgerufen werden kann. Von Wichtigkeit ist es, der öligen Consistenz so nahe wie möglich zu kommen, was geschehen wird, wenn man auf 100 Grm. Säure 15 bis 20 Grm. chlorsaures Kali nimmt. Eine grössere Menge von Schwefelsäure würde unnützerweise fast die ganze Chlorsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegen, eine grössere Menge von chlorsaurem Kali würde einige Zeit nach dem Eingiessen des Gemenges eine Explosion veranlassen, die den Apparat zerschmettert.

Das in den Kolben gebrachte Gemenge besitzt eine sehr dunkelbraunrothe Farbe, stösst an der Luft weissliche Nebel aus, riecht durchdringend und unerträglich. Man stellt den Kolben in ein Wasserbad, erwärmt dies sehr langsam auf + 20° C. und erhöht erst später die Temperatur auf 30 bis 40°. Das auftretende Unterchlorsäuregas ist nie völlig rein, sondern es sind demselben stets Chlorgas und Sauerstoffgas beigemengt. Will man es in kleine Flaschen bringen, so leitet man das Gasleitungsrohr auf deren Boden; es verdrängt dann allmälig die Luft.

Cohn[1], der mit der grössten Vorsicht nach Millon's Anweisung arbeitete, konnte nie die Operation zu Ende bringen, ohne dass der Apparat zerschmettert wurde. Er vermied den Kork und arbeitete bei Gaslicht, da organische Stoffe und Tageslicht wesentlichen Einfluss auf die Explosibilität des Gases haben; es gelang ihm dann, das Gas selbst bei 100° C. auszutreiben, ohne das Explosion eintrat. Man wird also am besten thun, als Entwickelungsgefäss eine Flasche zu benutzen, in deren Hals eine enge Gasleitungsröhre eingeschliffen ist.

Nach Jacquelain erhält man das Unterchlorsäuregas ohne Gefahr und ohne dass besondere Aufmerksamkeit nothwendig ist, wenn man reines chlorsaures Kali in einen Kolben mit geradem und langem Halse bringt, ein Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser darauf giesst und den bis zur Hälfte des Halses im Wasserbade stehenden Kolben auf 70° C. erwärmt.

Für Zwecke, wo eine Beimengung von Kohlensäuregas ohne Belang ist, also z. B. für die Darstellung einer Lösung, lässt sich Unterchlorsäuregas, nach Calvert und Davies[2], sehr bequem und völlig gefahrlos durch Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kali und krystallisirter Oxalsäure bereiten. Man mischt, sehr innig, fein zerriebenes chlorsaures Kali und fein zerriebene krystallisirte Oxalsäure, in dem Verhältnisse von 1 Aeq. des ersteren auf 9 Aeq. der letzteren (3 : 13 Thle.) und erwärmt das Gemisch in einer Gasentwickelungsflasche im Wasserbade oder Oelbade auf 70° C. Es findet geregelte Entwickelung eines Gemenges von Unterchlorsäuregas und Kohlensäuregas statt, und man erhält $^5/_6$ vom Chlorgehalte des chlorsauren Kalis als Unterchlorsäure, während $^1/_6$ als Chlorkalium zurückbleibt.

Das Unterchlorsäuregas ist, wie schon gesagt, grüngelb, riecht eigenthümlich, den salpetrigen Dämpfen ähnlich, bei grosser Verdünnung etwas aromatisch, dem gebrannten Zucker ähnlich. Es explodirt beim Erwärmen auf etwa 60° C. Im Dunkeln bleibt das Gas unverändert, am Tageslichte und im directen Sonnenlichte zersetzt es sich, bisweilen allmälig, bisweilen

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 54. — 2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 344.

unter Explosion. Auf oxydirbare Körper wirkt es höchst energisch; Schwefel, Phosphor entzünden sich darin und veranlassen Explosion; Quecksilber absorbirt es allmälig.

Die Wirkung auf Phosphor lässt sich ohne Gefahr auf folgende Weise zeigen. Man schüttet einige Grammen krystallisirtes chlorsaures Kali in ein tiefes Glas, das mit Wasser angefüllt ist. Das Salz sinkt zu Boden, ohne dass eine bedeutende Menge davon gelöst wird. Dann wirft man einige kleine Stückchen Phosphor in das Wasser, und lässt nun concentrirte Schwefelsäure aus einer Trichterröhre oder Pipette mit sehr enger Ausflussöffnung nach und nach zu dem Salze fliessen (Fig. 177), wodurch unter leichten Erschütterungen das gelbe Gas entwickelt wird. Jede Gasblase entzündet den Phosphor und es zeigt sich unter dem Wasser eine glänzende Verbrennung.

Fig. 177.



Vermischt man zerriebenes chlorsaures Kali mit gepulvertem Zucker auf einem Papiere (nicht in einer Reibschale, Seite 710), und lässt man dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen, so erfolgt augenblickliche Verbrennung, indem das entwickelte Unterchlorsäuregas den Zucker entzündet und dieser das ganze Gemisch. Auf diese Weise wirkte die Schwefelsäure bei dem Entzünden der früher üblichen Zündhölzer, an denen sich ein Gemisch von chlorsaurem Kali, Schwefel und Zucker befand (Seite 710).

Das Unterchlorsäuregas kann durch bedeutende Kälte verflüssigt werden. Man lässt es zu dem Zwecke in kleine, an dem einen Ende verschlossene Glasröhren treten, die in einer Kältemischung stehen. Die Röhren müssen häufig gewechselt werden, damit sich nicht mehr als einige Tropfen darin ansammeln, denn die Explosionen des verflüssigten Gases sind eben so fürchterlich als die des Chlorstickstoffs. Es ist immer gut, den Apparat mit einem Tuche zu bedecken, um das Umhergeschleudertwerden des Glases zu verhüten, im Falle ein Theil des Apparates zertrümmert werden sollte [1]).

Die flüssige Unterchlorsäure ist rothbraun. Millon sagt, dass sie bei + 20° C. siede, nach Cohn verdampft aber jeder Tropfen, den man aus der Glasröhre ausgiessen will, wenn nicht die Röhre von der Kältemischung umgeben bleibt. Die Tropfen sinken in Wasser unter, schüttelt man sie damit, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein und das Wasser färbt sich orangegelb. Bisweilen explodiren die Tropfen beim Untersinken im Wasser und die Flüssigkeit wird theilweis umhergeschleudert.

Die wässrige Lösung der Unterchlorsäure wird durch Einleiten des Gases in Wasser erhalten und dazu eignet sich vortrefflich das gefahrlose Darstellungsverfahren des Gases von Calvert und Davies (siehe oben). Nach Millon absorbirt 1 Vol. Wasser bei + 4° C. 20 Vol. des Gases [2]);

[1]) Liest man, was Cohn über die flüssige Säure und auch das Gas sagt, so graut man sich mit denselben zu arbeiten.

[2]) In der vorigen Auflage steht für + 4° C. + 40° C., was jeder denkende Chemiker sofort für einen Druckfehler gehalten haben wird. Der Druckfehler ist aber auch in Werke übergegangen, zu welchen mein Buch benutzt wurde. Bei dieser Gelegenheit will ich hervorheben, dass von den vielen Autoren, die meinem

bei niederer Temperatur erstarrt das Wasser. Giesst man eiskaltes Wasser auf flüssige Säure, so bildet sich ein gelbes Hydrat, das nicht geschmolzen werden kann, ohne dass eine beträchtliche Menge von Gas weggeht. Da man die Unterchlorsäure häufig mit der Untersalpetersäure vergleicht, so will ich daran erinnern, dass letztere nicht unverändert, oder als Hydrat, vom Wasser aufgenommen wird, sondern dass sie, wie beim Zusammentreffen mit Basen, in salpetrige Säure und Salpetersäure zerfällt.

Auf die Lösung der Säure wirkt Kalilösung eben so langsam ein, wie auf die Lösung der chlorigen Säure. Sind beide Lösungen concentrirt, so kann durch Temperaturerhöhung Explosion eintreten. Die flüssige Säure explodirt, wenn ein Stück Aetzkali in dieselbe gebracht wird. Wenn auch jede Temperaturerhöhung beim Zusammenbringen der wässrigen Säure und Kalilösung vermieden wird, es entsteht dabei stets ein Gemenge von gleichen Aequivalenten chlorigsaurem Kali und chlorsaurem Kali [2 (KaO, HO) und 2 ClO_4 geben: KaO, ClO_3 und KaO, ClO_5 und 2 HO]. Die Eigenschaft der chlorigen Säure, mit Bleioxyd ein wenig lösliches Salz zu bilden, gestattet leicht die Trennung und quantitative Bestimmung der beiden Säuren in diesem Gemenge. Die Unterchlorsäure-Salze Martin's sind solche Gemenge; er hielt sie für das Bleichende der Bleichsalze.

Wird Unterchlorsäuregas in concentrirte Schwefelsäure geleitet, die auf — 18° C. abgekühlt ist, so nimmt diese das 20fache Volumen von dem Gase auf und färbt sich dabei gelb. Sobald die mit dem Gase gesättigte Säure aus der Kältemischung kommt, ändert sich die gelbe Farbe sofort in Roth um, und es entwickelt sich bei einer Temperatur von 10 bis 15° C., neben unzersetztem Unterchlorsäuregas und Chlorigsäuregas, ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas in dem Verhältnisse von 2 Vol. Chlorgas zu 3 Vol. Sauerstoffgas. Untersucht man den Rückstand, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, so findet man ausser Schwefelsäure auch Ueberchlorsäure darin. Dies ist die Ursache, weshalb Graf Stadion für das gasförmige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali die Formel: ClO_3 fand, es war chlorhaltig, und es leuchtet ein, dass bei der Bereitung der Unterchlorsäure um so mehr Chlorgas gleichzeitig auftreten wird, je mehr Schwefelsäure man zur Zersetzung des chlorsauren Kalis anwendet (siehe oben).

Die Zusammensetzung der Unterchlorsäure ergiebt sich aus der Zersetzung, welche sie durch alkalische Basen erleidet (siehe oben). Sie kann übrigens, nach Regnault, auch auf die bei der unterchlorigen Säure beschriebenen Weise ermittelt werden. Man erhält ein Gemenge von 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas. Auf die Formel: ClO_4 kommen danach 2 Vol. Chlorgas und 4 Vol. Sauerstoffgas. Sehr bequem lässt sich die Zusammensetzung auch aus der Menge von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure finden, welche gebildet wird, wenn man die Unterchlorsäure mit wässriger schwefliger Säure zusammenbringt. Es resultiren 5 Aeq. Schwe-

Buche das Thatsächliche entnahmen, oft noch mehr, ein einziger (Schweizer) dies bislang offen bekannt hat. Auf meine Holzschnitte stosse ich fast überall. Und doch wird man bemerken, dass ich höchst gewissenhaft Jedem das Seine zuerkenne, dass ich sogar die Werke anführe, denen ich Abbildungen entlehne. Wenn also der Leser irgendwo etwas findet, das fast wörtlich auch in meinem Buche steht, ohne dass die Quelle genannt ist, so darf er nicht glauben, dass dies von dort in mein Buch gekommen ist, er darf das Umgekehrte glauben.

felsäure auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure ($5 SO_2$ und ClO_4 und HO und 5 HO geben: $5 (HO, SO_3)$ und HCl).

Chlorochlorsäure; Zweifach chlorsaure chlorige Säure. — Formel: Cl_3O_{13} oder $ClO_3, 2 ClO_5$. — In 100: Chlor 50,57, Sauerstoff 49,43.

Durch Uebergiessen von chlorsaurem Kali mit dem doppelten Gewichte Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, in einer Retorte, und höchst gelindes Erwärmen derselben im Wasserbade, erhielt H. Davy ein Gas, dessen Farbe ungleich lebhafter als die des Chlors war, sich mehr ins Gelbe neigte, und das er deshalb Euchlorine (von ευ und χλωρος) nannte. Den Geruch desselben beschreibt er als dem des gebrannten Zuckers ähnlich, und er giebt an, dass es schon bei geringer Temperaturerhöhung, oft durch die Wärme der Hand, mit Heftigkeit detonire und in seine Bestandtheile, Chlor und Sauerstoff, zerfalle, und dass Phosphor, brennender Schwefel und eine brennende Kerze es ebenfalls augenblicklich zersetzen. Beigemengtes Chlor lasse sich durch Quecksilber entfernen, welches auf das Euchlorin nicht wirke, und Wasser absorbire das 8- bis 10fache Volumen desselben. 50 Vol. über Quecksilber zerlegt gaben 60 Vol. eines Gemenges aus 40 Vol. Chlorgas und 20 Vol. Sauerstoffgas. Abgesehen von dem auffallenden Condensationsverhältnisse 6 : 5 entspricht dies Verhältniss der Zersetzungsproducte der Formel: ClO (Cl_2O), also der Formel für die unterchlorige Säure. Gay-Lussac und Soubeiran bestätigten dies Verhältniss.

Davy bemerkte später, dass beim Zusammentreffen des Euchloringases mit Wasser stets Chlor unabsorbirt zurückblieb und dass die entstandene Lösung im Allgemeinen einer Lösung seines Chloroxyds (der Unterchlorsäure) glich. Dies Verhalten liess das Euchlorin als ein Gemenge von Chlor und Chloroxyd (ClO_4, Davy) erscheinen. Als Soubeiran Wasser mit Euchloringas sättigte, beobachtete er ebenfalls, dass Chlorgas zurückblieb, und als er aus der Lösung das aufgenommene Gas austrieb, lieferte dasselbe bei der Zersetzung ohngefähr gleiche Volumina Chlorgas und Sauerstoffgas, was auch ihn zu der Ansicht führte, es sei das Euchloringas ein Gemenge von Chlorgas und Chloroxydgas, aus welchem Wasser vorzugsweise das letztere aufnehme (gleiche Volume Chlorgas und Sauerstoffgas entsprechen indess nicht der Unterchlorsäure: ClO_4, sondern der Verbindung ClO_2; siehe unten). Vollkommen bestätigt schien ihm diese Ansicht dadurch, dass Quecksilberchlorür, mit der Lösung des Gases geschüttelt, sich in Chlorid umwandelte und dass das Gas, welches hierauf aus der Lösung erhalten wurde, sich als reines Chloroxydgas ergab (?).

So wurde das Euchlorin Davy's fast allgemein für ein Gemenge von Chlorgas und Chloroxyd (Unterchlorsäure) gehalten, bis Millon durch seine schon mehrfach erwähnte Untersuchung darthat, dass nicht Unterchlorsäure, sondern eine neue Verbindung des Chlors mit Sauerstoff, welche er Chlorochlorsäure nannte, in derselben enthalten sei. Als Millon mit einem Kölbchen, in welchem sich ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure befand, eine Reihe Uförmiger Röhren in Verbindung setzte, die durch Kältemischung ungleich erkältet wurden, sammelte sich in der ersten Röhre, deren Temperatur 0° C. war, Chlorwasserstoffsäure, in der zweiten und dritten, deren Temperatur — 18° C. war, eine rothe Flüssigkeit, die im Aeussern ganz der Unterchlorsäure glich, und Chlorgas entwich an Ende des Apparats. Diese rothe Flüssigkeit verhielt sich im

Allgemeinen wie die Unterchlorsäure. Alkalilösungen wirkten eben so langsam auf dieselbe, wie auf Unterchlorsäure, und als Resultat der Einwirkung ergab sich ein Gemenge von chlorigsaurem Kali und chlorsaurem Kali. Aber das Verhältniss, in welchem beide Salze auftraten, war verschieden, denn während die Unterchlorsäure gleiche Aequivalente von beiden lieferte, gab die fragliche Flüssigkeit 2 Aeq. chlorsaures Kali auf 1 Aeq. chlorigsaures Kali, was zu der mitgetheilten Formel führt ($Cl_3O_{13} = 2\,ClO_5$ und ClO_3), und was Berzelius veranlasste, sie zweifach chlorsaure chlorige Säure zu nennen. Millon gab ihr, wie gesagt, den Namen Chlorochlorsäure. Ihr Siedepunkt liegt etwas höher als der der Unterchlorsäure, nämlich bei + 32°, und die Detonation derselben erfolgt erst bei + 70°. Das Maass-Verhältniss von 6 : 13, in welchem die Zersetzungsproducte, Chlorgas und Sauerstoffgas, auftreten, nähert sich dem von 6 : 12, welches der Unterchlorsäure zugehört, so sehr, dass die frühere Verwechselung der Chlorochlorsäure mit der Unterchlorsäure sehr verzeihlich erscheint.

Bemerkenswerth bleibt immer der Umstand, dass in dem Davy'schen Euchloringase die Bestandtheile stets in derselben Menge sich finden, und auffallend erscheint die von Davy beobachtete Zersetzbarkeit bei so wenig erhöhter Temperatur. Berzelius hebt hervor, dass die Zusammensetzung des Gases, welches Soubeiran aus der wässrigen Lösung des Euchloringases erhielt, gleich sei der Zusammensetzung der noch fehlenden Oxydationsstufe des Chlors: ClO_2 oder $'ClO_2$.

Chlorüberchlorsäure; Zweifach überchlorsaure chlorige Säure. — Formel: Cl_3O_{17} oder $ClO_3, 2\,ClO_7$. — In 100: Chlor 43,9, Sauerstoff 56,1.

Von Millon entdeckt. Chlorige Säure, Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure ändern sich, in wässeriger Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, in einigen Stunden in Chlorsäure um, unter Entwickelung einer geringen Menge von Chlor und Sauerstoff. Werden aber die trocknen Gase dieser Verbindungen in einer Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so entsteht Ueberchlorsäure, die sich in Krystallen ablagert, und Chlor und Sauerstoff werden zugleich frei. Am leichtesten ist diese Zersetzung an dem Chlorigsäuregase zu bemerken, das sich mit grosser Bequemlichkeit darstellen lässt. Modificirt man den Versuch, indem man die Flasche mit dem trocknen Chlorigsäuregase in eine umgestürzte, mit Wasser gefüllte Glocke bringt, welche man unausgesetzt so kühl erhält, dass die Temperatur des Wassers + 20° C. nicht übersteigt, so resultirt, statt der Ueberchlorsäure, eine Flüssigkeit von röthlich brauner Farbe, welche an den Wänden der Flasche herabrinnt und sich im untern Theile ansammelt. Diese Flüssigkeit ist die Chlorüberchlorsäure. Sie detonirt beim Erhitzen nicht, wird aber zersetzt. In feuchter Luft erzeugt sie so reichliche Nebel, dass einige Tropfen hinreichen, um einen eben benetzten Saal mit Nebeln anzufüllen. Die vorübergehende Entstehung dieser Verbindung ist auch die Ursache, dass die wässrigen Lösungen der Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure, wenn sie in einen Ballon gegossen werden, dessen Wände mit Wasser benetzt sind, dichte weisse Nebel bilden. Sie ist sehr wenig beständig, selbst im Dunkeln ändert sie sich in einigen Tagen in Ueberchlorsäure um. Mit Kalilösung zusammengebracht, liefert sie 1 Aeq. chlorigsaures Kali auf 2 Aeq. überchlorsaures Kali (Cl_3O_{17} giebt ClO_3 und $2\,ClO_7$), daher der Name zweifach überchlorsaure chlorige Säure, welchen ihr Berzelius gab. Die Löslichkeit des chlorigsauren Kalis in Weingeist

und die Unlöslichkeit des Ueberchlorsäure-Salzes in diesem Lösungsmittel giebt eine bequeme Methode zur Bestimmung des Verhältnisses, in welchem die beiden Salze auftreten.

Verbindung mit Stickstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Chlors mit Stickstoff gekannt, der Chlorstickstoff (das Stickstoffchlor). — Formel: NCl_3 oder Cl_3N. — In 100: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4. Die Verbindung ist eine dunkelgelbe ölige flüchtige Flüssigkeit, ausgezeichnet durch die furchtbare Heftigkeit, mit welcher sie explodirt, deshalb mit äusserster Vorsicht zu bereiten und zu handhaben. Sie wurde im Jahre 1812 von Dulong entdeckt und anfangs Dulong's explosives Oel genannt [1]).

Chlorstickstoff entsteht, neben Chlorwasserstoffsäure, wenn Chlor auf die Lösung eines Ammoniumsalzes, z. B. auf Salmiaklösung, einwirkt:

$$H_4NCl \text{ und } 6\,Cl \text{ geben: } 4\,HCl \text{ und } NCl_3.$$

Die Bildung erfolgt am raschesten bei einer Temperatur von ohngefähr 30° C.

Um auf diese Weise möglichst gefahrlos die Verbindung darzustellen, operirt man wie folgt. Man löst ohngefähr 30 Grm. reinen, namentlich von brenzlichem Oele freien Salmiak in heissem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, und verdünnt sie mit Wasser bis zu ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Kilogrm. In diese, auf 32° C. erwärmte und in eine Schale gegossene Flüssigkeit wird eine mit Chlorgas gefüllte Flasche umgekehrt so hineingestellt, wie es aus Fig. 178 (aus Gorup-Besanez) ersichtlich ist. Unter die Mündung der Flasche wird ein Schälchen von Blei gestellt. Die Flüssigkeit steigt allmälig in der Flasche empor, indem das Chlorgas absorbirt wird, und auf der Oberfläche derselben bilden sich ölige Tropfen von Chlorstickstoff, die herabfallen und sich im Schälchen ansammeln. Es ist dazu begreiflich unerlässlich, dass die Flasche die gezeichnete Form habe. Der Apparat muss mit einer, gegen das Umhergeschleudertwerden des Glases schützenden Hülle umgeben sein

Fig. 178.



[1]) Dulong verlor bei der Entdeckung der Verbindung, deren furchtbare Wirkung er nicht kannte, ein Auge und einige Finger. Ich erinnere mich, gelesen oder gehört zu haben, dass er die Entdeckung verheimlichte, um zu verhüten, dass Andere sich der Gefahr aussetzten, mit der Substanz zu experimentiren. Seine gute Absicht wurde indess nicht erreicht, die Verheimlichung hatte vielmehr zur Folge, dass Davy, der ebenfalls den Chlorstickstoff entdeckte, ebenfalls verletzt wurde.

und man darf sich demselben nur nähern, das Gesicht durch eine Drahtmaske geschützt, die Hände mit dicken wollenen Handschuhen bekleidet. Sobald sich einige Tropfen der Verbindung in dem Schälchen befinden, nimmt man dasselbe vorsichtig mittelst einer Zange unter der Flasche weg, ohne an diese zu stossen, und ersetzt es, eventuell, durch ein anderes. Bewegen der Flasche, um die auf der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen zum Herabfallen zu bringen, ist eine der gewöhnlichsten Veranlassungen zu Explosionen. Das Sammeln des Chlorstickstoffs in dem Bleischälchen, nicht in Glas, geschieht deshalb, weil bei einer eintretenden Explosion das Blei nicht zerschmettert und umhergeschleudert wird, wie Glas.

Nach Balard kann man Chlorstickstoff dadurch erhalten, dass man ein Stück Salmiak in eine starke Lösung von unterchloriger Säure hängt, natürlich ebenfalls in einem, oder über einem Bleischälchen:

$$H_4NCl \text{ und } 3(HO, ClO) \text{ geben: } HCl \text{ und } 4HO \text{ und } NCl_3.$$

Wie gesagt, ist der Chlorstickstoff eine ölige dunkelgelbe flüchtige Flüssigkeit. Der Dunst desselben riecht chlorähnlich und reizt die Augen zum Thränen. Sein specif. Gewicht ist 1,653 (?). Bei 70° C. lässt er sich destilliren. Rasch auf eine höhere Temperatur erhitzt (etwa 160° C.) explodirt er mit dem heftigsten Knalle, zerschmettert Glas und Gusseisen, bewirkt aber in einer bleiernen Schale meistens nur eine Ausbiegung des Metalls. Er zerfällt bei der Zersetzung in Chlorgas und Stickstoffgas.

Sehr bemerkenswerth ist, dass der Chlorstickstoff durch manche Stoffe zum Explodiren gebracht wird, durch andere ähnliche Stoffe nicht. Er explodirt mit Phosphor, ferner mit Phosphorverbindungen, die den Phosphor nicht im oxydirten Zustande enthalten, mit Selen, mit Arsen, mit concentrirten Alkalilösungen, mit fetten Oelen, mit Terpentinöl und Kautschuk. Er explodirt nicht mit Schwefel, Kohle, den meisten Metallen, Schwefelmetallen, Säuren, verdünnten Lösungen von Alkalien, Salzen, Weingeist, Aether, Kampher, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Harzen, festen Fetten und Wachs. Schwefelkohlenstoff löst ihn auf.

Es versteht sich von selbst, dass man bei allen Versuchen mit Chlorstickstoff auf oben angegebene Weise geschützt sein muss. Um die Explodirbarkeit zu zeigen, lässt man entweder einen Tropfen desselben von Fliesspapier aufsaugen und bringt dies dann schnell in eine Flamme oder man berührt einen Tropfen in dem Bleischälchen oder in einer Tasse unter Wasser, mit einem langen Stabe, dessen Ende in Baumöl oder Terpentinöl getaucht ist. Man hat bei seiner Bereitung besonders darauf zu sehen, dass alle Gefässe, mit denen er in Berührung kommt, frei von Fettigkeit sind.

Concentrirte Salzsäure giebt mit dem Chlorstickstoff Salmiak, unter Freiwerden von Chlor, wovon $^1/_3$ vom Chlorstickstoff, $^2/_3$ von dem Chlorwasserstoff herrühren (Davy; NCl_3 und $4HCl$ können geben: H_4NCl und $6Cl$). Die Zersetzung ist bemerkenswerth, weil aus Salmiak und Chlor Chlorstickstoff entsteht. Mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit giebt er Salmiak und es wird Stickstoff frei [NCl_3 und $4H_3N$ können geben: $3(H_4NCl)$ und $2N$]. Auch arsenige Säure und Schwefelwasserstoff zersetzen sich mit demselben unter Freiwerden von Stickstoff. Quecksilber giebt damit allmälig Chlorquecksilber und der Stickstoff wird frei.

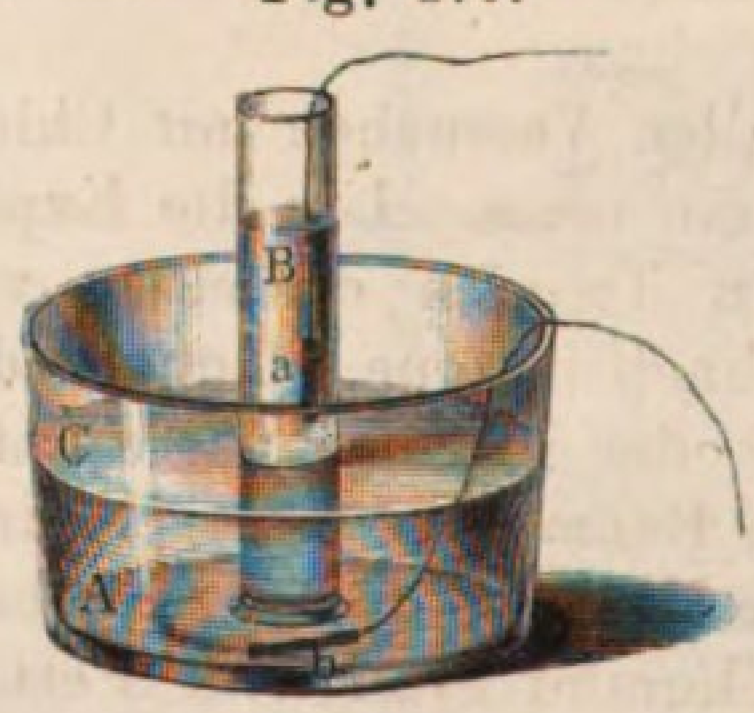
Unter Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff ebenfalls mit der Zeit, eben so meistens unter den Flüssigkeiten, in denen er entstanden ist. Hat

daher zufälligerweise die Bildung desselben stattgefunden, so verschliesst man das Local, worin sich der Apparat oder das Gefäss befindet, in denen er entstanden, und lässt dieselben einige Tage in Ruhe. Es kommt bei chemischen Arbeiten nicht selten vor, dass man Chlor in Flüssigkeiten zu leiten hat, welche Ammoniumsalze enthalten, man darf dann nie ausser Acht lassen, dass die Möglichkeit der Bildung von Chlorstickstoff vorhanden ist; die Flüssigkeiten dürfen nie sauer werden, müssen immer alkalisch bleiben. Kohlensaures Ammon z. B. giebt mit Chlor nicht Chlorstickstoff. Bechstein beobachtete mehrmals eine starke Explosion, bei dem Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte Lösung von salmiakhaltigem Zinnsalze. Für unterchlorige Säure gilt dasselbe, was eben für Chlor gesagt ist (vergl. Seite 313 u. 317).

Böttger und Kolbe [1]) fanden, dass bei der Elektrolyse einer Salmiaklösung (Zerlegung zwischen den Ploen einer galvanischen Batterie) an dem, aus einem Platinbleche bestehenden positiven Pole Tröpfchen von Chlorstickstoff auftreten, die explodiren, sobald man die Pole mit einander in Berührung bringt. Die Entstehung der Verbindung unter diesen Umständen ist leicht begreiflich; es wird am positiven Pole aus dem Salmiak (Chlorammonium) Chlor abgeschieden, und dies wirkt auf den ausserdem vorhandenen Salmiak, wie vorhin angegeben. Man kann den Versuch, nach Böttger [2]), so anstellen, dass der Chlorstickstoff nach seiner Entstehung unter Explosion zersetzt wird und so die Explodirbarkeit desselben ohne Gefahr zeigen. Fig. 179 giebt den dazu erforderlichen Apparat (nach Gorup-Besanez).

Die etwa $^1/_2$ Kilogrm. Wasser fassende Glasschale A füllt man mit einer bei 35° C. gesättigten Salmiaklösung und bringt in diese den, unten mit einer Blase überspannten, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder B so, dass er einige Zoll von dem Boden der Schale entfernt bleibt. In die Salmiaklösung des Cylinders senkt man den, in ein etwa zolllanges Platinblech endenden positiven Pol a einer aus mindestens sechs kräftigen Bunsen'schen oder Grove'schen Elementen bestehenden Batterie, den negativen Pol, der ebenfalls in Platinblech endet, unter die Blase des Cylinders, in schräger Richtung. Auf die Salmiaklösung des Cylinders giesst man eine liniendicke Schicht Terpentinöl. Sowie die Kette geschlossen ist, treten am Pole a gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff auf, die zum Theil in die Höhe steigen und wenn sie mit dem Terpentinöl in Berührung kommen unter schwacher Verpuffung zersetzt werden.

Fig. 179.



Die Eigenschaften des Chlorstickstoffs machen eine genaue Analyse desselben äusserst schwierig. Bineau [3]) analysirte ihn, indem er ihn durch Quecksilber zersetzte und die Menge des Stickstoffs und Chlors bestimmte. Er bestätigte die früher schon angenommene Zusammensetzung (NCl_3) und meint, dass er als Ammoniak erscheine, worin die 3 At. Wasserstoff durch

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 236. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 374. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 116.

3 At. Chlor vertreten sind. Seine Formel ist dann zu schreiben: Cl_3N [1]). Millon [2]) hat die Vermuthung ausgesprochen, dass er Wasserstoff enthalte und auch Gladstone [3]) berechnet aus der Menge von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Ammoniak, die bei seiner Zersetzung durch schweflige Säure auftreten, die Formel: N_2HCl_5, welche geschrieben werden kann: HCl_2N, Cl_3N (siehe Jodstickstoff).

Verbindungen mit Schwefel.

Chlor und Schwefel vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit direct beim Zusammentreffen; es entsteht eine gelbrothe, oder rothe, flüchtige, destillirbare Flüssigkeit. Hagemann zuerst beobachtete die Wirkung des Chlors auf Schwefel zu einer Zeit, wo man über die Natur des Chlors noch in Ungewissheit war. Thomson und Berthollet, die sich dann mit dem Producte der Wirkung beschäftigten, nannten es, der Erstere: salzsaures Schwefeloxyd oder schwefelhaltige Salzsäure, der Letztere: oxyschweflige Salzsäure, woraus sich die Ansicht ergiebt, welche sie über die Zusammensetzung desselben hegten. Später wurden die entstehenden Verbindungen von H. Rose, Dumas und Marchand und in neuerer Zeit von Carius [4]) untersucht.

Als Resultat der Untersuchungen hat sich ergeben, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefel zunächst die Verbindung: S_2Cl entsteht, das Schwefelsemichlorid, der Halbchlorschwefel, auch wohl Schwefelchlorür genannt. Bei hinreichendem Ueberschusse von Chlor, oder bei der Einwirkung von Chlor auf die erwähnte Verbindung wird dann das Schwefelchlorid: SCl, der Einfach-Chlorschwefel gebildet, den Carius indess für die Verbindung von Semichlorid und Bischlorid hält, für: S_2Cl, SCl_2 ($3\,SCl = S_2Cl, SCl_2$). Das Bischlorid, der Zweifach-Chlorschwefel, ist noch nicht isolirt dargestellt, aber H. Rose hat Verbindungen desselben mit verschiedenen Metallchloriden erhalten. Marchand glaubt auch, dass noch die intermediäre Verbindung: $S_2Cl, 2\,SCl$ existire, und in gewissen, später zu besprechenden Verbindungen ist von Berzelius und Anderen, das Terchlorid: SCl_3 angenommen worden.

Wie sich die Formeln der Verbindungen aus Chlor und Schwefel, und die Namen derselben ändern, wenn das Atomgewicht des Schwefels zu 32 gesetzt wird (S), brauchte wohl kaum erläutert zu werden; die Verbindung: S_2Cl wird zu SCl (Schwefelchlorid) oder S_2Cl_2, die Verbindung: SCl (wenn man dieselbe gelten lässt) wird zu SCl_2 (Schwefelbischlorid) die Verbindung SCl_2 zu SCl_4 (Quaterchlorid) u. s. w. In allen diesen Formeln erscheint, wie man sieht, der Schwefel als der positive, das Chlor als der

[1]) Dies giebt mir Gelegenheit, mich über die Schreibart der Formel für Ammoniak zu äussern. Ich sehe jetzt fast überall NH_3, während ich H_3N schreibe. Ich sehe aber auch überall HCl und HO oder $H_2\Theta$. Wenn man HCl — $H_2\Theta$ — H_3N — H_4C schreibt (z. B. als Typen), so ist Consequenz in der Schreibart; eben so wenn man schreibt: ClH — ΘH_2 — NH_3 — CH_4. Es ist aber keine Consequenz in der Schreibart, wenn man schreibt: HCl — $H_2\Theta$ — NH_3 — CH_4. — [2]) Berzelius Jahresber. Bd. XIX, S. 21 und Bd. XXI, S. 59. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 85. — [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 291; giebt auch die vollständige Literatur.

negative Bestandtheil der Verbindungen; nach Millon's Vorgange betrachtet man aber auch wohl in den Verbindungen: S_2Cl und SCl das Chlor als Vertreter des Wasserstoffs des Wasserstoffsupersulfids (oder Superoxyds) und des Schwefelwasserstoffs (oder Wassers) und schreibt sie dann: ClS_2 (Chlorsupersulfid) und ClS (Chlorsulfid). Es ändert nichts, wenn das Atomgewicht des Schwefels 32 genommen wird; ClS oder Cl_2S_2 entspricht dann ebenfalls dem Wasserstoffsupersulfide: HS oder H_2S_2; Cl_2S entspricht dem Schwefelwasserstoff: H_2S. Carius [1]) giebt dem Semichloride, aus Gründen, abgeleitet von seiner Wirkung auf organische Stoffe, die Formel: S_4Cl_2 oder S_2Cl_2, die er $Cl_2S_2S_2$ oder Cl_2SS schreibt; dem nicht isolirten Bischloride die Formel: $Cl_2S_2Cl_2$ oder Cl_2SCl_2.

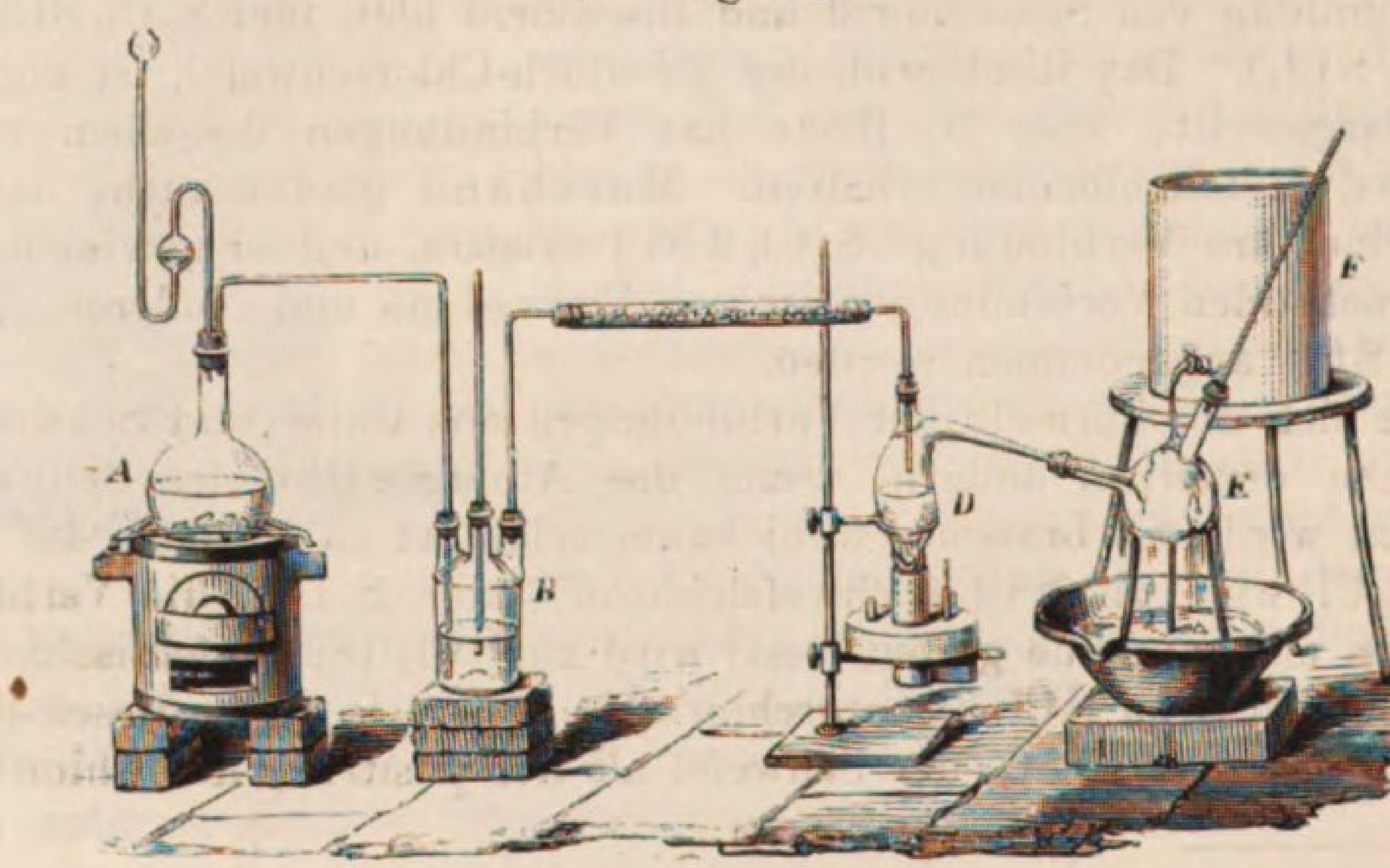
In dem Folgenden das Specielle über die Verbindungen.

Schwefelsemichlorid, Halbchlorschwefel, Schwefelchlorür. — Formel: S_2Cl; auch SCl (Schwefelchlorid) und Cl_2S_2 (Chlorsupersulfid). Carius schreibt: $Cl_2S_2S_2$ oder Cl_2SS.

Zur Darstellung des Schwefelsemichlorids (es wird sehr gewöhnlich, als die bekannteste Verbindung von Schwefel und Chlor, schlechthin Chlorschwefel genannt) bringt man Schwefelblumen in einen Kolben oder eine tubulirte Retorte und leitet getrocknetes Chlorgas in dieselben. Das Gas wird begierig absorbirt und man muss erforderlichenfalls für Abkühlung Sorge tragen. Es entsteht eine rothgelbe Flüssigkeit, eine Lösung von Schwefel in Chlorschwefel; man destillirt sie von dem gelösten Schwefel ab und wiederholt die Destillation bis der Siedepunkt des Präparats constant 139° C. ist.

Fig. 180 zeigt einen Apparat, wie er zur Bereitung der Verbindung zusammengestellt werden kann. *A* der Kolben mit den Materialien zur

Fig. 180.



Entwickelung von Chlor [2]) *B* eine Waschflasche, in welche man concentrirte Schwefelsäure giebt, um das Chlorgas vorläufig zu trocknen. Die vollständige Austrocknung wird in der Chlorcalciumröhre bewerkstelligt, die

[1]) A. a. O. auch Bd. CIX, S. 1. — [2]) Man vergleiche hierüber S. 656; der Kolben wird mit körnigem Braunstein ganz gefüllt.

sich zwischen der Waschflasche und der tubulirten Retorte *D* befindet, in die das getrocknete Gas zu dem Schwefel tritt. *E* ist die Vorlage zur Aufnahme des destillirenden Products, *F* das Gefäss mit dem Kühlwasser.

Das Schwefelsemichlorid ist eine gelbrothe Flüssigkeit von 1,68 specif. Gewicht bei 16,7⁰ C. (Kopp). Es raucht stark an der Luft, weil es durch deren Feuchtigkeit unter Bildung von Chlorwasserstoffnebeln zersetzt wird (siehe unten). Sein Geruch ist eigenthümlich, man vergleicht ihn wohl mit dem Geruche von Seepflanzen; sein Dunst reizt die Augen zum Thränen. Der Geschmack ist sauer, ätzend, bitter. Er siedet bei 139⁰ C. (144⁰ C. corrigirt, Kopp) und destillirt dabei unverändert.

Das specifische Gewicht des Dampfes ward von Marchand 4,77 gefunden, wonach 1 Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Chlorgas 2 Vol. des Dampfes bilden. Das berechnete specifische Gewicht ist dann $2,21 + 2,45 = 4,66$.

Im Wasser sinkt das Semichlorid wie Oeltropfen zu Boden, aber sehr bald erfolgt Zersetzung, es entstehen zuerst Chlorwasserstoffsäure und unterschweflige Säure, Schwefel scheidet sich aus; die unterschweflige Säure zerfällt dann in schweflige Säure und Schwefel. Da aber auch Pentathionsäure auftritt, ist die Zersetzung wohl noch anders; es werden wahrscheinlich auch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure gebildet, welche sich zu Pentathionsäure zersetzen [1]). Schwefelwasserstoff zersetzt sich mit demselben zu Chlorwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Schwefel. Mit Schwefelkohlenstoff und Benzin lässt er sich mischen; auch Aether und Alkohol lösen es, aber nicht ohne dass Zersetzung stattfände; Phosphor entzieht demselben das Chlor, wenn es damit in einer Retorte erhitzt wird; es destillirt Chlorphosphor. Auch Arsen, Antimon und Zinn zersetzen es auf gleiche Weise (Steimcke). Man findet angegeben, dass es Ammoniak absorbire, sich damit direct verbinde, nach Fordos und Gélis ist dies indess nicht der Fall (Seite 623).

Bemerkenswerth ist das bedeutende Lösungsvermögen des Schwefelsemichlorids für Schwefel. Es nimmt bei gewöhnlicher Temperatur gegen 70 Proc. davon auf und eine heiss gesättigte Lösung giebt beim Erkalten schöne Krystalle von Schwefel.

Die Zusammensetzung des Semichlorids ist leicht auf die Weise zu ermitteln, dass man eine gewogene Menge desselben durch Wasser zersetzt und die Menge des Chlors in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure mittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmt.

Carius stellt das Semichlorid neben die Verbindung: $SOCl$ oder $S\Theta Cl_2$. Betrachtet man diese Verbindung als Schwefeloxychlorid, so ist unsere Verbindung das Schwefelsulfochlorid: $SSCl$ oder $SSCl_2$. Schwefel vertritt in derselben den Sauerstoff jener Verbindung. Die beiden Verbindungen verhalten sich zu einander, wie Phosphorsulfochlorid: $PSCl_3$ zu Phosphoroxychlorid: $P\Theta Cl_3$. In der That ist es Carius gelungen, das Schwefelsulfochlorid (das Schwefelsemichlorid) auf die gleiche Weise zu erhalten, wie das Phosphorsulfochlorid, nämlich durch Erhitzen von Phosphorsupersulfid und Schwefeloxychlorid (P_2S_5 und $5\,S\Theta Cl_2 = P_2\Theta_5$ und $5\,(SSCl_2)$). Ich muss in dieser Beziehung auf die Abhandlung verweisen (Seite 331 derselben).

[1]) Carius, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 335.

Das Schwefelsemichlorid erleidet Anwendung zum Vulcanisiren (Schwefeln) des Kautschuks. Man taucht die Kautschukgegenstände, rein und trocken, in ein Gemisch aus 100 Schwefelkohlenstoff und $2^1/_2$ des Semichlorids; nach einer Minute nimmt man sie heraus und verdunstet den Schwefelkohlenstoff mit den entstandenen Spuren Salzsäure mittelst eines Luftstromes in einem auf 22 bis 25° C. erwärmten Trockenraume. Sobald die Gegenstände trocken sind, legt man sie wieder in die Mischung und lässt sie ohngefähr $1^1/_2$ Minute darin. Hierauf trocknet man sie wie vorher und wäscht sie schliesslich in schwacher Alkalilösung und in Wasser. Ein liniendickes Kautschukblatt saugt bei dem Eintauchen sein vierfaches Gewicht Mischung ein und hält 10 bis 15 Proc. Schwefel zurück (Parkes). In neuerer Zeit soll anstatt des Gemisches aus Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel ein Gemisch von Benzin und schwefelhaltigem Chlorschwefel genommen werden (Odling). Das vulcanisirte Kautschuk hat fast alle Vorzüge des gewöhnlichen Kautschuk, ohne dessen unangenehme Eigenschaften zu besitzen; es bleibt namentlich bei allen Temperaturen gleich elastisch, wird also in höherer Temperatur nicht zu weich und in niederer Temperatur nicht hart. Es ist bekanntlich eine ausserordentliche nützliche Substanz; wer möchte die Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk missen [1])!

Schwefelchlorid, Einfach-Chlorschwefel. — Formel: SCl; auch SCl_2 (Schwefelbischlorid) oder Cl_2S (Chlorsulfid). Nach Carius S_2Cl, SCl_2 oder S_4Cl_2, S_2Cl_4 ($Cl_2S_2S_2, Cl_2S_2Cl_2$) oder S_2Cl_2, SCl_4 (Cl_2SS, Cl_2SCl_2). — In 100: Schwefel 31,1, Chlor 68,9.

Das Schwefelchlorid entsteht bei Einwirkung von Chlorgas auf das Semichlorid, den vorigen Chlorschwefel. Das Semichlorid nimmt die zur Umwandlung in Chlorid erforderliche Menge Chlorgas (das 278fache seines Volumens) sehr langsam auf. Man muss das Semichlorid in eine tubulirte Retorte geben, welche mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung steht, und durch den Tubulus der Retorte getrocknetes Chlorgas in dasselbe treten lassen, in dem Maasse als dies absorbirt wird und so, dass die Retorte stets mit Chlorgas gefüllt bleibt. Der oben Fig. 180 abgebildete Apparat kann dazu dienen, nur wird die Retorte, in welcher sich das Semichlorid befindet, nicht erwärmt, sondern im Gegentheil kalt erhalten, abgekühlt. Die Farbe des Semichlorids wird nach und nach mehr roth und sein Volumen vergrössert sich beträchtlich, aber man hat keinen Anhaltspunkt, um zu erkennen, dass die Umwandlung in Chlorid vollständig erfolgt ist.

Das Schwefelchlorid, so erhalten, ist roth, besitzt das specif. Gewicht 1,625, stösst ununterbrochen Chlorgas aus, riecht wie Chlor und Semichlorid. In Folge dieser Abdunstung von Chlor ist die Spannkraft seines Dampfes sehr bedeutend, und setzt man Gefässe, welche es enthalten, dem Sonnenlichte aus, so werden sie zertrümmert. Berzelius meint, dass Licht zersetzend darauf wirke. Bei 50° C. fängt es an Chlor auszugeben unter der Erscheinung des Siedens und dann steigt der Siedepunkt, nach Marchand, nach und nach selbst etwas über 64° C., das ist die Temperatur,

[1]) Abbildung eines Apparats zur Darstellung des Chlorschwefels im Grossen siehe Dingler's Polyt. Journ. Bd. CXX, S. 191. Ich will bemerken, dass keineswegs allein auf obige Weise Kautschuk vulcanisirt wird. Sehr gewöhnlich wird das Kautschuk mit aufgestreutem gepulverten Schwefel zwischen Walzen geknetet, dann hinreichend erwärmt. Ueber die grosse Harburger Fabrik siehe Schwarz in Wagner's Jahresbericht 1862, S. 637.

welche Dumas als Siedepunkt angiebt. Destillirt man das Chlorid aus dem Wasserbade in einem lebhaften Strome Chlorgas, so dass die übergehenden Dämpfe in der Lage sind, das beim Erhitzen entlassene Chlor während der Verdichtung in der erkälteten Vorlage wieder aufzunehmen, so erhält man als Destillat wiederum Chlorid und der Siedepunkt bleibt fast constant ohngefähr auf 64° C. Erwärmt man das Chlorid längere Zeit hindurch, oder destillirt man es so oft, als noch Chlor entweicht und bis der Siedepunkt constant bei 78° C. liegt, so ist es in die intermediäre Verbindung: $S_2Cl, 2SCl$ (Chlorid-Semichlorid) umgewandelt.

Carius hat bei seinen Versuchen andere Resultate als Marchand erhalten. Der bei 1 bis 3° C. mit Chlor gesättigte Chlorschwefel fing sofort beim Herausnehmen aus der erkältenden Mischung zu sieden an und Chlor auszugeben. Bei der Destillation aus einem langhalsigen Kolben, trat anfangs ein dunkel gefärbtes Gas auf, das sich in der durch Eis gekühlten Vorlage nicht verdichtete; die Gasentwickelung hörte bei 20° C. fast auf und nun destillirte unter fortwährendem Steigen des Siedepunkts eine braune Flüssigkeit. Der Siedepunkt blieb auch bei 78° C. nicht constant, sondern erhöhte sich allmälig auf 138 bis 139° C., also auf den Siedepunkt des Semichlorids, das dann entstanden war. Das bei 20 bis 30°C. erhaltene Destillat (die Destillation war eine sogenannte fractionirte) gab bei wiederholter Destillation anfangs wiederum Gas, dann eine kleine Menge Destillat, dessen Siedepunkt zwischen 20 bis 30° C. lag, und ein solches lieferten auch die bei 45 bis 80° C. übergegangenen Antheile von der ersten Destillation. Aus diesen Versuchen folgert Carius zunächst, dass die von Marchand aufgeführte intermediäre Verbindung (vom Siedepunkt 78° C.) nicht existirt und dann, dass das, was man Schwefelchlorid, Einfach-Chlorschwefel nennt, entweder nur eine Lösung von Chlorgas in Schwefelsemichlorid sei, oder ein Gemenge von Semichlorid und Bischlorid ($3SCl = S_2Cl, SCl_2$ oder wie Carius schreibt: $3Cl_2S_2 = Cl_4S_2, Cl_2S_4$). Die letztere Ansicht wird durch die Art und Weise der Einwirkung auf gewisse organische Substanzen, die wahrscheinlichere (siehe Seite 322 der Abhandlung).

Das specifische Gewicht des Dampfes unseres Chlorids ist von Dumas 3,67 gefunden worden. 1 Vol. Semichloriddampf 4,67 und 1 Vol. Chlorgas 2,45 würden danach 2 Vol. Chloriddampf geben. Das berechnete specif. Gewicht wäre $\frac{4,67 + 2,45}{2} = 3,56$.

Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid langsam auf ähnliche Weise wie das Semichlorid, es entstehen unterschweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure und die erstere zerfällt in schweflige Säure und Schwefel (siehe indess oben Seite 733). Aus der Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure lässt sich die Zusammensetzung ermitteln.

Von der Einwirkung des Ammoniakgases auf das Chlorid ist bei Schwefelstickstoff (S. 623 u. f.) geredet worden. Es entsteht keine Verbindung beider, wie man früher glaubte, es treten aber unter den Zersetzungsproducten Verbindungen des Chlorschwefels mit Schwefelstickstoff auf (Fordos und Gélis [1]).

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 264.

Schwefelsuperchlorür, Schwefelbischlorid, Zweifach-Chlorschwefel. — Formel: SCl_2; auch SCl_4 (Quaterchlorid).

Dieser der schwefligen Säure entsprechende Chlorschwefel ist noch nicht im isolirten Zustande bekannt, aber H. Rose [1]) hat mehrere Verbindungen desselben mit Metallchloriden erhalten. Wenn man Chlorgas über Zinnbissulfid (SnS_2) leitet, so wird es absorbirt; das Sulfid schmilzt und es entsteht eine Verbindung in gelben Krystallen, welche $SnCl_2, 2SCl_2$ ist. Auf gleiche Weise wird der Schwefel des Schwefeltitans, Schwefelantimons und Schwefelarsens durch Chlor in SCl_2 umgewandelt und die Metalle selbst nehmen so viel Chlor auf, als Schwefel vorher mit ihnen verbunden war; die entstandenen Chloride bleiben in Verbindung mit einander zurück. Die Verbindung mit Aluminiumchlorid erhielt Weber [2]) bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge dieses Chlorids mit Schwefelsemichlorid. — Carius glaubt, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel (das Chlorid) ein Gemenge sei von Semichlorid und Bischlorid (siehe oben).

Schwefeloxychloride. — Mit diesem Namen pflegt man wohl die Verbindungen zu umfassen, welche Schwefel, Chlor und Sauerstoff enthalten. Die Ansichten über die Constitution derselben sind so verschieden, wie die Ansichten über die Constitution der Verbindungen von Stickstoff, Chlor und Sauerstoff (S. 692 u. f.). Sie können betrachtet werden als Säuren (wasserfreie) des Schwefels, in denen der Sauerstoff theilweise durch Chlor vertreten ist; oder als die Chloride der sauerstoffhaltigen Radicale von Säuren des Schwefels. Odling zählt sie zu den Chloraldehyden.

Wenn ein Gemenge aus trocknem Chlorgase und Schwefligsäuregase längere Zeit hindurch der Einwirkung von starkem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so entsteht eine Flüssigkeit, welche, wenn sie durch Schütteln mit Quecksilber und durch Destillation von dem freien Chlor befreit wurde, farblos ist, erstickend riecht, das specifische Gewicht 1,66 besitzt und bei 77° C. siedet. Sie enthält Schwefel, Sauerstoff und Chlor in dem Verhältnisse, welchem die Formel: SO_2Cl oder $S\Theta_2Cl_2$ entspricht. Das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 4,665 gefunden worden. Nimmt man an, dass 1 Vol. Schwefligsäuregas und 1 Vol. Chlorgas 1 Vol. Dampf der Verbindung geben, so berechnet sich das specifische Gas des Dampfes zu 4,66.

Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, es entstehen Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (SO_2Cl und $2HO$ geben: HO, SO_3 und HCl); mit Basen liefert sie Chlormetalle und Schwefelsäure-Salze zu gleichen Aequivalenten.

Die Formel: SO_2Cl oder $S\Theta_2Cl_2$ lässt die Verbindung als Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) erscheinen, in welchem der Sauerstoff theilweise durch eine entsprechende, äquivalente, Menge Chlor vertreten ist, als Chlorschwefelsäure (Chlorschwefelsäureanhydrid). Schreibt man die Formel: $(S\Theta_2)Cl_2$, so bezeichnet sie das Chlorid des Radicals der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid (Chlorsulfuryl). Verdreifacht man die Formel: SO_2Cl, so lassen sich die Elemente zu der Formel: $SCl_3, 2SO_3$ gruppiren, nach welcher sie eine Verbindung von Schwefelsuperchlorid

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 517. — [2]) Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 421. — Chem. Centralbl. 1858, S. 730.

und Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) darstellt (Schwefelbisacisuperchlorid, Berzelius).

Am bequemsten wird die Verbindung erhalten, wenn man Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) mit Phosphorsuperchlorid, oder schwefelsaures Bleioxyd mit Phosphoroxychlorid behandelt und destillirt (Odling); nämlich:

$$HO,SO_3 \text{ und } PCl_5 \text{ geben: } SO_2Cl \text{ und } PO_2Cl_3 \text{ und } HCl$$
$$\text{und } 3(PbO,SO_3) \text{ und } PO_2Cl_3 \text{ geben: } 3(SO_2Cl) \text{ und } 3\,PbO,PO_5.$$

Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgase auf die Verbindung entsteht Sulfamid: H_2NSO_2.

Als Schiff[1]) die bei der Einwirkung von trocknem Schwefligsäuregase auf Phosphorsuperchlorid resultirende Flüssigkeit einer fractionirten Destillation unterwarf, erhielt derselbe eine bei etwa 82° C. siedende, das Licht starkbrechende Flüssigkeit, die durch Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und schwefliger Säure zersetzt wurde und in Folge dieser Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft, nach schwefliger Säure roch. Sie erwies sich als ein Schwefeloxychlorid, der Formel: SOCl oder oder $S\Theta Cl_2$ entsprechend. Da die, bei der obigen fractionirten Destillation zurückbleibende weniger flüchtige Flüssigkeit Phosphoroxychlorid war, so lässt sich die Einwirkung der schwefligen Säure auf Phosphorsuperchlorid auf folgende Weise veranschaulichen:

$$PCl_5 \text{ und } 2\,SO_2 \text{ geben: } PO_2Cl_3 \text{ und } 2\,(SOCl).$$

Die Formeln SOCl und $S\Theta Cl_2$, repräsentiren schweflige Säure (Anhydrid), in welcher Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor vertreten ist (chlorschweflige Säure), Schreibt man die Formel: $(S\Theta)Cl_2$, so lässt sie die Verbindung als das Chlorid des Radicals der schwefligen Säure erscheinen, als Thionylchlorid (Chlorthionyl). Nach Berzelius würde sie Schwefelacisuperchlorür sein (SCl_2,SO_2). Odling nennt sie Schwefligsäurechloraldehyd ($Cl_2S\Theta$).

Carius[2]) erhielt die Verbindung bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf gewisse organische Verbindungen und stellte sie dar, indem er gleiche Aequivalente wasserfreien schwefligsauren Kalk und Phosphoroxychlorid (Phosphorylchlorid) in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 150° C. erhitzte. Das Product der Wechselwirkung gab bei der Destillation die Verbindung, phosphorsaurer Kalk blieb zurück. Sie entsteht daher auf folgende Weise:

$$3\,(CaO,SO_2) \text{ und } (PO_2Cl_3) \text{ geben: } 3\,(SOCl) \text{ und } 3\,CaO,PO_5.$$

Millon beobachtete zuerst, dass bei der Bereitung von Schwefelchlorid gewöhnlich gelbe Krystalle auftreten. Er nahm sie anfangs für eine starre Verbindung des Schwefels mit Chlor, und Marchand fand ihre Zusammensetzung nicht wesentlich verschieden von dem flüssigen Chloride. Später erkannte sie Millon[3]) für eine Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff, die nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht, und Carius[4]) hat dies bestätigt. Man erhält die Krystalle sogleich, wenn man einige Tropfen Chlorschwefel in eine unvollkommen ausgetrocknete Flasche fallen lässt, worin sich Chlorgas befindet, das soviel Feuchtigkeit enthält, als es beim Durchgehen durch eine Waschflasche aufnimmt. Ist nicht

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 112. — [2]) Ebend. Bd. CVI, S. 303. — [3]) Pharm. Centralbl. 1850, S. 573. — [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 294.

zuviel Feuchtigkeit vorhanden, so überzieht sich die Flasche mit farblosen durchsichtigen Krystallen.

Grössere Mengen der Verbindung sind auf folgende Weise darzustellen. Man giebt in einen Kolben, zu 4 bis 5 Liter feuchtem Chlorgase, 20 bis 30 Grm. Chlorschwefel, den man vorher mit Chlor völlig gesättigt hat, und 2 bis 3 Grm. Wasser. Man schüttelt und kühlt den Kolben 4 bis 5 Stunden lang mit einer Kältemischung aus Salz und Eis ab. Es entwickelt sich eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure; man füllt den Kolben von Neuem mit feuchtem Chlor, bringt ihn wieder in die Kältemischung und wiederholt diese Operationen, bis sich der Chlorschwefel ganz oder zum grössten Theil in eine krystallinische Masse verwandelt hat. Es ist äusserst schwierig, den anhängenden Chlorschwefel und etwas Schwefelsäure von den Krystallen zu trennen; es gelang dies Millon nur dadurch ziemlich, dass er 10 bis 12 Stunden lang einen Strom trocknes Chlorgas über dieselben leitete und sie zugleich, durch Erhitzen mittelst Kohlen, von einer Stelle der Wand des Gefässes, in welchem sie sich befanden, auf eine andere Stelle verflüchtigte.

Unmittelbar nach der Darstellung sind die Krystalle nicht zu analysiren, weil sie sich bei der Berührung mit Wasser, Alkohol und schwachen Säuren so heftig zersetzen, dass die Flüssigkeiten nach allen Seiten hin fortgeschleudert werden. Mit der Zeit erleiden dieselben aber eine höchst bemerkenswerthe Veränderung. Schmilzt man dieselben in eine trockene Glasröhre ein, so erweichen sie sich allmälig und nach einigen Monaten sind sie in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, die nicht bei — 80° C. erstarrt. Eine chemische Zersetzung hat dabei nicht stattgefunden. Die Flüssigkeit zischt nicht mehr beim Zusammentreffen mit Flüssigkeiten, sie sinkt in Wasser zu Boden und nach und nach entstehen Schwefelsäure, schweflige Säure und Salzsäure. Die Analyse führte zu der Formel: $S_2O_3Cl_2$ oder $S_2\Theta_3Cl_4$, welche der Unterschwefelsäure(anhydrid) entspricht. Schreibt man die Formel: $(S_2O_3)Cl_2$ oder $(S_2\Theta_3)Cl_4$, so bezeichnet sie das Chlorid eines sauerstoffhaltigen Radicals.

Wenn man zu Schwefelsemichlorid, das sich in einem, durch eine Kältemischung abgekühlten Gefässe befindet, den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) treten lässt, so lange derselbe noch absorbirt wird, so resultirt, nach H. Rose [1]) eine flüssige Verbindung des Chlorids mit der Säure, nämlich $S_2Cl, 5\,SO_3$. Wird das Gefäss aus der Kältemischung genommen, so beginnt eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure, und bei 10° C. scheint, in Folge davon, die Flüssigkeit zu sieden. Erhitzt man dieselbe dann in einer Retorte gelinde, so gehen anfangs die letzten Antheile der schwefligen Säure fort, dann folgt der noch etwa vorhandene unveränderte Chlorschwefel oder die überschüssig zugetretene wasserfreie Schwefelsäure und was endlich übergeht, wenn der Siedepunkt auf 145° C. gestiegen ist, besteht aus einem Schwefeloxychloride von der Formel: S_2O_5Cl, das durch wiederholte Destillation rein zu erhalten ist. Aus dem, was bei 100 bis 145° C. übergegangen ist, lässt sich durch Rectification auch noch davon gewinnen. Die oben erwähnte Verbindung: $S_2Cl, 5\,SO_3$ zerfällt also in S_2O_5Cl und $5\,SO_2$.

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 291; Bd. XLVI, S. 167; Bd. LII, S. 69.

Dies Oxychlorid ist eine ölige farblose Flüssigkeit von 1,818 specifischem Gewichte, riecht eigenthümlich, nicht nach schwefliger Säure, siedet bei 145° C. und lässt sich unverändert destilliren. In Wasser sinkt es unter, scheinbar ohne zersetzt zu werden, aber bald verschwindet es, es entstehen Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, und zwar in dem Verhältnisse von 1 Aeq. der ersteren zu 2 Aeq. der letzteren (S_2O_5Cl und 3 HO geben: HCl und 2 (HO, SO_3).

Später fand H. Rose, dass die Verbindung auch erhalten wird, wenn man Schwefelsemichlorid, gemischt mit dem 20- bis 30fachen Volumen rauchenden Vitriolöls, der Destillation unterwirft. Unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure destillirt zuerst der überschüssige Chlorschwefel, dann folgt die Verbindung und in der Retorte bleibt Schwefelsäurehydrat. Durch Rectification, unter Berücksichtigung des Siedepunkts, ist das Product rein zu erhalten.

Die Formel: S_2ClO_5 lässt sich zerlegen in: SO_3, SO_2Cl, dann erscheint dies Oxychlorid als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und dem oben zuerst aufgeführten Oxychloride, der Chlorschwefelsäure. Dieser Formel entspricht die Formel: $(S\Theta_2)\Theta, (S\Theta_2)Cl_2$, die ebenfalls eine Verbindung von Schwefelsäureanhydrid (Sulfurylsäureanhydrid) und Chlorsulfuryl bezeichnet. Verdreifacht man die Formel, so kann sie geschrieben werden: $SCl_3, 5\,SO_3$ (Schwefelquinquacisuperchlorid). Schreibt man die Formel: $(S\Theta_2)_2\Theta Cl_2$, so ist die Verbindung ein Oxychlorid des Sulfuryls.

Unterwirft man ein Gemisch von Schwefelsäurehydrat und von Phosphorsuperchlorid der Destillation, so wird, nach Williamson [1]), als farbloses Destillat eine Verbindung erhalten, die bei 145° C. siedet, in Wasser zu Boden sinkt und sich dann allmälig in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $HClS_2O_6$ oder $HClS\Theta_3$. Sie erscheint danach als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und wasserfreier Schwefelsäure: $HCl, 2\,SO_3$ oder $HCl, S\Theta_3$ und lässt sich auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäuregas auf wasserfreie Schwefelsäure darstellen.

Nach Williamson entsteht sie auf die Weise aus dem Schwefelsäurehydrat (der Schwefelsäure), dass HO_2 oder $H\Theta$, also Wasserstoffsuperoxyd ausgeschieden und durch Cl vertreten wird, eine Vertretung, die oft stattfindet. Schreibt man die Formel für die schweflige Säure $H_2S\Theta_3$, so ist die Verbindung ein Chlorderivat dieser Säure $HClS\Theta_3$ (Chlorwasserstoffschweflige Säure). Bemerkenswerth ist, dass die Verbindung die Eigenschaften einer Säure hat, dass nämlich der Wasserstoff in ihr durch Metalle vertretbar ist. Chlornatrium löst sich z. B. in derselben unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und es entsteht: $NaClS\Theta_3$. Williamson hält es für wahrscheinlich, dass die Verbindung identisch sei mit der von H. Rose erhaltenen, oben erwähnten Verbindung.

Verbindungen mit Selen.

Chlor und Selen vereinigen sich leicht direct; bis jetzt sind das Selensemichlorid: Se_2Cl (Selenchlorür) und das Selenbischlorid: $SeCl_2$ (Selensu-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 242.

perchlorür) gekannt. Während also das dem Schwefelchlorid: SCl entsprechende Selenchlorid: SeCl noch nicht erhalten wurde, fehlt bei dem Schwefel das dem Selensuperchlorür: $SeCl_2$ entsprechende Schwefelsuperchlorür: SCl_2 im freien Zustande.

Selenbischlorid; Zweifach Chlorselen, Selensuperchlorür: — Formel: $SeCl_2$ oder $SeCl_4$ (Selenquaterchlorid). — In 100: Selen 35,8, Chlor 64,2.

Wird über Selen, das sich in einer Kugelröhre befindet, Chlorgas geleitet, so bildet sich zuerst eine braune Flüssigkeit und diese verwandelt sich bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in eine starre weisse Masse, welche, wenn sie erhitzt wird, in nadelförmigen Krystallen sublimirt; diese sind das Bischlorid. Es zersetzt sich mit Wasser in selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure, woraus sich die Zusammensetzung ergiebt ($SeCl_2$ und 2 HO geben: SeO_2 und 2 HCl).

Selensemichlorid, Halbchlorselen, Selenchlorür. — Formel: Se_2Cl oder SeCl. — In 100: Selen 69, Chlor 31.

Wenn man Selenbischlorid mit der erforderlichen Menge Selen erwärmt, so entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche das Semichlorid ist. Es lässt sich destilliren, ist aber weniger flüchtig als das Bischlorid. Mit Wasser giebt es selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Selen (2 Se_2Cl und 2 HO geben: SeO_2 und 2 HCl und 3 Se) Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die bei der Einwirkung von Chlorgas auf Selen zuerst entstehende Flüssigkeit ebenfalls das Semichlorid ist.

Ueber die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorselen sind von H. Rose [1]) Versuche angestellt.

Selenoxychlorid. — Werden Selenbischlorid und selenige Säure in einer knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, ein Oxychlorid von der Formel: SeOCl. Das specifische Gewicht derselben ist 2,44. Es siedet bei 220° C. An der Luft raucht es und wird durch Wasser zerlegt, unter Bildung von seleniger Säure und Chlorwasserstoffsäure, und gewöhnlich unter Ausscheidung von etwas Selen.

Das Oxychlorid entsteht auch bei der Zersetzung des Bischlorids durch wenig Wasser, also beim Zerfliessen des Bischlorids an der Luft. Bei der Destillation des zerflossenen Rückstandes geht erst Chlorwasserstoffsäure weg, dann destillirt das Oxychlorid, selenige Säure bleibt zurück (Weber [2]).

Für die Constitution der Verbindung gilt begreiflich, was Seite 737 über die Constitution der analogen Schwefelverbindung gesagt ist. Schreibt man die Formel: SeOCl oder $Se\Theta Cl_2$, so bezeichnet sie chlorselenige Säure, schreibt man sie $(Se\Theta)Cl_2$, so stellt sie das Chlorid eines Radikals dar, schreibt man sie $SeCl_2, SeO_2$, so ist die Verbindung ein Acichlorid (Selenacisuperchlorür).

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLIV, S. 315. — [2]) Ebend. Bd. CVIII, S. 615.

B r o m.

Zeichen: Br. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 80 oder 1000 (Marignac). Diejenigen Chemiker, welche 1 Vol.-Atom Brom (Br) = 500 setzen (O = 100), bezeichnen das Aequivalent (1000) mit Br (Doppelatom, Aeq.-Atom). — Specifisches Gewicht des Bromdampfes berechnet aus dem Atomgewichte 5,528 (Luft = 1), 5,60 (Sauerstoffgas = 1), 80 (Wasserstoffgas = 1).

Das Brom ist seinem chemischen Charakter nach das Analogon vom Chlor, es ist das zweite Element der wichtigen Gruppe der Salzbilder oder Halogene (Seite 652) und selbst in seinen äusseren, physikalischen Eigenschaften lässt sich die Aehnlichkeit mit Chlor nicht verkennen. Es ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, wie das Chlor, sondern eine tief braunrothe Flüssigkeit, aber diese giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich braunrothen, dem Untersalpetersäuredampfe ähnlichen Dampf aus, dessen Geruch dem des Chlors oder dem der Unterchlorsäure nahe kommt.

Eben so wenig als das Chlor, kann das Brom wegen seines kräftigen Vereinigungsstrebens im freien Zustande in der Natur vorkommen (S. 655); seine Verbindungen begleiten in der Natur sehr gewöhnlich die analogen Chlorverbindungen, aber immer nur in geringer Menge, so dass es zu den selteneren Körpern gehört. Es findet sich, als Haloidsalz, nämlich als Bromnatrium oder Brommagnesium, im Meerwasser, im Wasser des todten Meeres und in den meisten Salzquellen, von denen die zu Kreuznach vorzugsweise reich daran ist, auch soll es in dem englischen Steinsalze vorkommen. Berthier fand Bromsilber in einem mexicanischen Silbererze, welches hauptsächlich aus Chlorsilber (Hornsilber) bestand. Die meisten Seegewächse und viele Seethiere enthalten ebenfalls Bromverbindungen. Auch in den Steinkohlen ist es gefunden worden.

Das Meerwasser ist eine reichliche Quelle des Broms. Wenn das Meerwasser behufs der Gewinnung von Kochsalz und anderen Salzen verdampft wird (siehe Kochsalz), so bleibt eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, die Mutterlauge oder Bitterlauge, zurück, in welcher sich die Bromverbindungen (Bromide), da dieselben sehr leichtlöslich sind, concentrirt finden. In dieser Mutterlauge entdeckte Balard in Montpellier, im Jahre 1826, das Brom und gab ihm den Namen von βρωμος, Gestank, obgleich sein Geruch keineswegs der Art ist, dass man ihn Gestank nennen kann [1]).

[1]) Es wäre ohne Frage passender gewesen, das Brom, wie das Chlor und das Jod, nach der Farbe seines Gases zu benennen.

Das Brom wird aus den auflöslichen Bromiden durch Chlor abgeschieden. Die farblosen Lösungen von Bromnatrium, Brommagnesium u. s. w. färben sich auf Zusatz von Chlorwasser, oder beim Durchleiten von Chlorgas, sogleich dunkel orangegelb von dem in Freiheit gesetzten Brom; ein Ueberschuss von Chlor entfärbt aber die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Chlorbrom. Schüttelt man die Lösung, welche das freie Brom enthält, mit Aether, so nimmt dieser das Brom auf und schwimmt nach einiger Ruhe als eine mehr oder weniger tief bräunlich-rothe Schicht oben auf.

Auf diesem Wege fand Balard das Brom in der Mutterlauge des Meerwassers und schied er es aus derselben ab. Er leitete Chlorgas durch die Mutterlauge, so lange sie sich noch dunkler färbte und schüttelte sie dann mit Aether, wie angegeben. Die Aetherlösung des Broms wurde schnell von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und ihr reine Kalilauge oder Natronlauge zugegeben, unter tüchtigem Durchschütteln, bis zur Entfärbung. Es entstehen Bromkalium und bromsaures Kali (6 Br und 6 KaO, HO geben: 5 KaBr u. KaO, BrO_5 und 6 HO). Durch Decantiren oder Abdestilliren gewinnt man den Aether wieder. Die Lösung der beiden Salze wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, um das bromsaure Kali in Bromkalium zu verwandeln. Das bromsaure Kali entlässt nämlich beim Glühen Sauerstoff wie das chlorsaure Kali. Gleichzeitig werden bei dem Glühen die durch Einwirkung des Broms auf den Aether entstandenen Verbindungen (Bromkohlenstoff und Bromoform) zerstört. Das Bromkalium wurde nun schliesslich mit Schwefelsäure und Braunstein bei gelinder Wärme destillirt, am besten im Wasserbade, und so das Brom erhalten, wie man durch Destillation von Chlornatrium, Braunstein und Schwefelsäure Chlor erhält. Das in braunrothen Dämpfen übergehende Brom wurde in einer sehr gut gekühlten Vorlage unter Wasser aufgefangen.

Dieser umständliche und kostspielige Weg der Darstellung des Broms aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen ist jetzt aufgegeben worden, da die Erfahrung gelehrt hat, dass die Behandlung mit Aether unnöthig ist. Der Weg dient aber häufig noch um das Vorhandensein von Brom nachzuweisen, indem man die betreffenden Flüssigkeiten vorsichtig mit Chlorwasser versetzt und dann mit Aether schüttelt. Anstatt des Aethers kann noch zweckmässiger Schwefelkohlenstoff oder Chloroform genommen werden, welche der wässrigen Flüssigkeit ebenfalls das Brom entziehen, sich gelb oder braungelb färben.

Bei der jetzigen Verarbeitung der Mutterlaugen auf Brom erwärmt man dieselben unmittelbar mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Braunstein in geeigneten Destillirapparaten, so lange noch Bromdampf (gefärbter Dampf) übergeht, und condensirt diesen in dem Wasser der gekühlten Vorlagen. Bei vorsichtigem Arbeiten kann gleichzeitig mit dem Brom nicht Chlor auftreten, so lange noch Bromide vorhanden sind, da diese von dem Chlor zersetzt werden, das Chlor also von den Metallen der Bromide gebunden wird.

Selbstverständlich sucht man die Bromide in den Mutterlaugen möglichst zu concentriren, ehe man diese mit Braunstein und Säure erwärmt. Man entfernt aus ihnen durch Abdampfen, Erkälten und auf andere Weise, so viel von den übrigen Salzen, als angeht. Giebt man zu den Laugen Schwefelsäure in angemessener Menge und erwärmt man sie mässig, nicht

über 126° C., so geht Chlorwasserstoffsäure weg und es entstehen Schwefelsäure-Salze, welche weit leichter auskrystallisiren, als die Chloride. Bromwasserstoffsäure soll unterhalb der angegebenen Temperatur nicht entweichen (s. unten). Da beim Verdampfen von Laugen, welche Brommagnesium enthalten, in Folge der Zersetzung dieses Salzes, Bromwasserstoffsäure sich verflüchtigt, so empfiehlt Desfosses derartige Laugen mit so viel Kalkmilch zu kochen, als zum Ausfällen der Magnesia erforderlich ist und dann erst die nun Bromcalcium enthaltende Lauge einzudampfen.

In der chemischen Fabrik zu Schönebeck werden die Mutterlauge der dortigen Saline und der Pfannenstein, nach Hermann [1]), auf folgende Weise verarbeitet. Man zieht den Pfannenstein mit Wasser aus und vermischt den concentrirten Auszug mit der Mutterlauge, wobei Gyps niederfällt. Die Flüssigkeit versiedet man in Salzpfannen und erhält bei 70° bis 74° eine reichliche Ausscheidung von Kochsalz. Die zweite Krystallisation liefert neben Kochsalz Kalisalze, namentlich das Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia. Die zum dritten Male eingedampfte Lauge giebt beim Erkalten in niederer Temperatur auch noch das fragliche Doppelsalz und das Doppelchlorid von Chlorkalium und Chlormagnesium. Die von diesen abgehende Mutterlauge lässt, bei 70° abgedampft, anfangs reines, dann kalihaltiges Kochsalz fallen, das herausgekrückt wird und beim Erkalten krystallisiren dann wiederum Kalisalze und Magnesiasalze aus. Die Mutterlauge von diesen wird mit Schwefelsäure erhitzt, ohne die Temperatur über 126° C. zu steigern (siehe oben); aus der rückständigen Flüssigkeit krystallisiren Schwefelsäure-Salze.

Von der jetzt bleibenden Mutterlauge werden 84 Pfd. mit 40 Pfd. (?) Braunstein und 60 bis 70 Pfund Schwefelsäure (Kammersäure) in einem bleiernen Destillirapparate erhitzt. Der bleierne Helm der Blase hat einen gläsernen Vorstoss, welcher mit einer Glasflasche dicht verbunden ist, und aus dieser Flasche geht ein zweites Glasrohr auf den Boden einer zweiten Flasche und taucht hier unter Natronlauge oder Kalilauge. Anfangs geht nur Brom über, später eine schwärzlich-rothe ölartige Flüssigkeit, die sich auf dem Boden der ersten Flasche unter dem zugleich überdestillirenden Wasser ansammelt. Diese Flüssigkeit enthält viel Brom gelöst, aber das meiste Brom gelangt in die zweite Flasche, welche die Alkalilauge enthält. Nach beendeter Destillation schüttelt man die Flüssigkeit der ersten Flasche mit Kalilauge, wodurch sie sich in zwei Schichten trennt, eine obere blutrothe und eine untere gelbliche. Erstere ist eine Lösung von Brom in Bromkalium, letztere, deren Geruch ätherisch ist, ein Gemenge von Bromoform und Bromkohlenstoff [2]). Aus den alkalischen Laugen wird selbstverständlich dann das Brom abgeschieden, und dies schliesslich noch rectificirt. Man erhält aus dem obigen Quantum Mutterlauge 4 Pfund Brom.

Auf der, jetzt fast weggeschwemmten Insel Wangerooge gab es früher eine Saline, welche Kochsalz aus dem Wasser der Nordsee und aus englischem Steinsalze bereitete. Das Meerwasser wurde durch Gradiren und Auflösen von Steinsalz in demselben siedewürdig gemacht und die Soole dann auf bekannte Weise versotten. Von 100 Cubikfuss Meerwasser fiel 1 Cubikfuss Mutterlauge, aus welcher während des Winters Bittersalz in

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 284. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 211.

grossen Krystallen anschoss. Die dann zurückbleibende Lauge wurde auf Brom verarbeitet; man destillirte 1 Cubikfuss (70 Pfund) derselben mit 2 Pfund Braunstein und 1 Pfund Schwefelsäure; es resultirten ohngefähr 12 Loth Brom [1]).

Wenn bei der Abscheidung des Broms gleichzeitig Chlorbrom entstanden ist, so befindet sich dasselbe in der wässrigen Flüssigkeit, welche in der Vorlage über dem Brom steht. Man giebt dann Baryt zu derselben, wodurch Chlorbarium und bromsaurer Baryt gebildet werden, dampft zur Trockne, glüht und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das Brombarium löst, das Chlorbarium ungelöst lässt (Berzelius).

Kommt in den Bromlaugen, die auf Brom verarbeitet werden sollen, zugleich Jod in abscheidbarer Menge vor, so muss man dies zuerst durch Chlor ausfällen — das Jod, als das schwächere Halogen, wird vor dem Brom durch Chlor abgeschieden —, oder man muss es durch eine Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thle. Eisenvitriol als Kupferjodür fällen (siehe Jod).

Das Brom ist, wie schon oben gesagt, bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel braunrothe Flüssigkeit, die in dickeren Schichten fast schwarz, in dünnen Schichten hyacinthroth erscheint. Sein specifisches Gewicht ist nach Balard und Löwig, bei 15° C. 2,97 bis 2,99, nach Pierre bei 0° C. 3,187. Es riecht, wie ebenfalls schon erwähnt, chlorähnlich, und wirkt höchst ätzend, so dass man sich hüten muss, Tropfen auf die Haut kommen zu lassen.

Bei — 7,3° C. erstarrt das Brom und vermindert dabei sein Volumen plötzlich um mehr als 6 Procent (Pierre, Regnault). In starrem Zustande ist es gelbbraun oder bleigrau, fast metallglänzend, blättrigkrystallinisch wie Jod.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Brom bedeutend; ein Tropfen in einen Glasballon gebracht, verwandelt sich fast ganz in Dampf. Um die Verdampfung zu vermeiden, bewahrt man es meistens unter Wasser auf; hat man es vollkommen trocken nöthig, so muss es mit Chlorcalcium behandelt werden. Der Siedepunkt wurde früher von Löwig zu 47° C. angegeben; nach Pierre liegt er bei 63° C., nach Andrews bei 58° C., nach Landolt 58,6° C. [2]). Das specifische Gewicht des dunkelbraunrothen Dampfs beträgt 5,39. — Eingeathmet wirkt der Dampf, dem Chlorgase ähnlich, jedoch schwächer, er erregt Beklemmung, Husten, Katarrh; man schützt sich dagegen wie gegen Chlorgas (Seite 658).

[1]) Die Bromlauge hatte nach meiner Untersuchung ein specifisches Gewicht von 1,2477 und enthielt in 100 Thln.: schwefelsaures Kali 3,5415, schwefelsaure Magnesia 1,2384, Chlornatrium 5,8825, Chlormagnesium 16,7200, Brommagnesium 0,5891. Keine Spur von Jod konnte darin aufgefunden werden! Wie sehr überwiegt also das Brom das Jod im Meerwasser. Wenn Steinsalz allein verarbeitet wurde, so fiel fast keine Mutterlauge, als Beweis, dass das Brom nicht von diesem herstammt.

[2]) Der Siedepunkt des käuflichen Broms ist häufig nicht constant, erhöht sich nach Poselger (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 237) zuweilen bis 120° C. Es rührt dies von beigemengtem Bromoform und Bromkohlenstoff her. Man befreit es von diesen durch vorsichtige Rectification, oder dadurch, dass man es mit Natronlauge behandelt, die Flüssigkeit eindampft, die rückständige Salzmasse glüht und aus dieser nun das Brom durch Destillation mit mässig concentrirter Schwefelsäure und Braunstein abscheidet.

Bei 5° C. wird 1 Thl. Brom von 28 Thln. Wasser gelöst; bei 10° C. von 30 Thln., bei 20° C. von 31 Thln. Die Lösung, Bromwasser genannt, ist gelbroth und schmeckt herbe. In der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers, unterhalb 4° C., bildet das Brom mit Wasser eine rothe, in Octaëdern krystallisirende, oder als blättrig krystallinische Masse auftretende Verbindung, welche der Formel: Br + 10 aq. entspricht, das Bromhydrat (siehe bei Chlor Seite 659).

Von Alkohol wird das Brom reichlicher als von Wasser gelöst und sehr reichlich von Aether. In beiden Lösungen entstehen allmälig bromhaltige organische Verbindungen.

Mit den Metallen, mit Schwefel, Phosphor verbindet sich das Brom eben so leicht wie das Chlor und oft unter Feuererscheinung. Mit alkalischen Basen giebt es Brommetall und Bromsäure-Salz. Es ist überhaupt in chemischer Hinsicht das vollkommenste Analogon des Chlors, so dass fast Alles, was für dies gesagt ist, auch für das Brom gilt.

Das Vereinigungsstreben zwischen Brom und Wasserstoff ist nur wenig geringer, als das zwischen Chlor und Wasserstoff; es verbindet sich zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Wasserstoff, zersetzt aber in gleicher Weise wie Chlor Wasserstoffverbindungen. Bromwasser wird im Sonnenlichte sauer, indem Bromwasserstoffsäure entsteht; aus Ammoniak macht es Stickstoff frei. Oxydirbare Körper werden durch Brom bei Gegenwart von Wasser oxydirt, wie durch Chlor. Wie das Chlor wirkt es bleichend, überhaupt zerstörend auf organische Substanzen; es nimmt den Wasserstoff aus denselben weg und wird dann gewöhnlich diesem substituirt, oder es wirkt oxydirend durch Wasserzersetzung (Seite 662) [1]. Mit Stärkemehl bildet es eine orangegelbe Verbindung, was wohl als Erkennungsmittel des Broms benutzt wird.

Die Verwendung des Broms in freiem Zustande ist bis jetzt eine sehr geringfügige, abgesehen davon, dass es den Chemikern zur Darstellung von Bromverbindungen dient. Es kann in vielen Fällen das Chlor ersetzen und ist begreiflich bequemer bei der Anwendung, als dies, weil es flüssig, nicht gasförmig ist.

Die Verbindungen des Broms gleichen im Allgemeinen völlig den entsprechenden Chlorverbindungen und werden wie diese benannt (S. 653). Die Brommetalle, Bromide, Haloidsalze des Broms, sind isomorph mit den correspondirenden Chlormetallen, Chloriden, und ihre Löslichkeit entspricht fast immer der Löslichkeit dieser. Die meisten sind sehr löslich in Wasser; Bromsilber, Quecksilberbromür, Kupferbromür sind unlöslich, wie Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Kupferchlorür; Bromblei ist wenig löslich wie Chlorblei. Zur Darstellung der löslichen Brommetalle bringt man direct das Metall mit Brom und Wasser zusammen, oder zersetzt man

[1] Von der geruchzerstörenden Wirkung des Broms habe ich, bei Gelegenheit der Revision einer Apotheke, ein auffallendes Beispiel beobachtet. In einem Wandschranke fand sich, lose verbunden, ein Glas mit drei leeren Moschusbeuteln. Jede Spur des Geruchs nach Moschus war an diesen Beuteln verschwunden, und es konnte ein chlorwasserstoffähnlicher Geruch wahrgenommen werden. Als ich nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung forschte, ergab sich, dass in dem Schranke ein Gläschen mit ohngefähr einer halben Drachme Brom stand, dessen Stöpsel, obgleich er noch mit Harz umwickelt war, doch die Verdunstung des Broms nicht gänzlich verhinderte.

eine so erhaltene Lösung von Eisenbromidbromür durch die betreffende Base. Es erklärt sich dies daraus, dass das Brom, nicht die Bromwasserstoffsäure, Handelsartikel ist. Die löslichen Chloride werden meist aus Metalloxyden oder deren Kohlensäure-Salzen und Chlorwasserstoffsäure bereitet, weil diese Säure, nicht das Chlor, Handelsartikel ist.

Das Atomgewicht, Aequivalent, des Broms wurde von Marignac auf die Weise ermittelt, dass er eine gewogene Menge Silber, in Salpetersäure gelöst, durch Bromkalium als Bromsilber fällte. 100 Silber gaben, im Mittel, 174,065 Bromsilber, so dass sich also 100 Silber mit 74,065 Brom verbinden. Man darf mit vollem Recht annehmen, dass das Bromsilber auf 1 Atom Silber 1 Atom Brom enthält, also nach der Formel: AgBr zusammengesetzt sei. Wie hoch sich das Atomgewicht des Broms aus dem Resultate von Marignac's Versuchen berechnet, ist nun, wie man erkennt, abhängig davon, wie man das Atomgewicht des Silbers annimmt. Giebt man dem Silber das Atomgewicht 107,93 (Seite 669), so wird das Atomgewicht des Broms: 79,938 (100 : 74,065 = 107,93 : 79,938); giebt man dem Silber das Atomgewicht 108, so berechnet sich das Atomgewicht des Broms zu 79,99. — Wallace [1]) kam durch die Analyse des Arsensuperbromürs zu dem Atomgewichte 79,74, wenn Ag = 107,97, As = 75,0. Man pflegt das Atomgewicht auf 80 abzurunden. Das Atomvolumen des Bromdampfs ist 2, wenn man H = 0,5 = 1 Vol. nimmt; es ist 1, wenn H = 1 = 1 Vol. gesetzt wird. In ersterem Falle ist bekanntlich O = 8 = 1 Vol., im letzten Falle Θ = 16 = 1 Vol.

Zur Erkennung, Bestimmung und Scheidung des Broms. — Das freie Brom ist durch den Geruch, die Farbe seines Dampfs, bleichende Wirkung, Verdichtbarkeit des Dampfes, durch Kälte, zu dunkelrothen Tropfen leicht zu erkennen. Die ähnlichen salpetrigen Dämpfe geben mit Wasser eine farblose Flüssigkeit, der Bromdampf giebt mit Wasser eine braungelbe Lösung. Aus den Brommetallen und der Bromwasserstoffsäure ist das Brom mit Leichtigkeit durch Chlor frei zu machen. Uebergiesst man in einer Glasröhre ein Brommetall (selbst Bromsilber) mit Chlorwasser, so füllt sich die Röhre mit Bromdampf. Ebenso tritt Bromdampf, neben, starke Nebel bildenden Bromwasserstoffsäuregase auf, wenn man die Brommetalle in der Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Ein Theil der Bromwasserstoffsäure wird nämlich stets durch die Schwefelsäure zerlegt (HBr und HO, SO_3 geben 2 HO und Br und SO_2). Verdünnte Schwefelsäure giebt nur Bromwasserstoffsäure, aber bei Zusatz von Braunstein ebenfalls Brom.

Giebt man zu Lösungen von Bromiden vorsichtig Chlorwasser und schüttelt man sie dann mit Aether, so nimmt dieser das freigewordene Brom auf und färbt sich bräunlich roth (Seite 742). Auf diese Weise pflegt man kleine Mengen von Bromiden in Lösungen nachzuweisen. Chloroform und namentlich Schwefelkohlenstoff eignen sich noch besser als Aether, sie lösen das Brom mit brauner oder braungelber Farbe. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass Schwefelkohlenstoff und Chloroform nicht, wie der Aether, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmen, sondern darin untersinken. Um

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 380.

sehr kleine Mengen von Bromiden zu erkennen, muss man das Chlorwasser nur tropfenweise anwenden, da ein Ueberschuss von Chlor die Reaction vernichtet. Es ist stets gerathen, die Prüfung mit Lösungen von Bromiden der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle anzustellen. Sollten daher andere Metalle in der Lösung vorhanden sein, so beseitigt man diese vorher auf geeignete Weise, z. B. durch Schwefelwasserstoff oder mittelst Natronlauge und kohlensaurem Natron. Aus unlöslichen Bromiden wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron lösliches Bromnatrium erhalten. Selbstverständlich hat man die zu prüfenden Flüssigkeiten zu neutralisiren, wenn sie alkalisch sein sollten.

In den Lösungen der Bromide bringt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen käsigen, dem Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlag von Bromsilber hervor. Der Niederschlag unterscheidet sich von Chlorsilber durch gelbliche Farbe und dadurch, dass er von Ammoniakflüssigkeit nicht leicht, sondern nur wenig gelöst wird. In verdünnten Säuren ist er unlöslich, wie Chlorsilber. Ausgewaschen und feucht mit Chlorwasser übergossen, giebt er Brom aus (siehe oben).

Lösungen von Bleioxydsalzen und Quecksilberoxydulsalzen fällen Lösungen des Bromids weiss, was aber nicht eben charakteristisch ist.

Bei den im Vorstehenden besprochenen Erkennungsmitteln des Broms in Bromiden, welche sich auf das Freimachen des Broms gründen, ist das gleichzeitige Vorhandensein von Jodiden (Jodmetallen) störend, da aus diesen das Jod durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure und Braunstein, ebenfalls in Freiheit gesetzt wird. Zwar tritt das Jod bei vorsichtigem Operiren stets vor dem Brom auf, sein Dampf ist violett gefärbt und verdichtet sich beim Erkalten zu metallglänzenden grauschwarzen Krystallen, aber die Erscheinungen werden unter Umständen dadurch getrübt, dass eine Verbindung von Brom und Jod entsteht, die sich zu braunen Tropfen verdichtet. Hat man daher durch die charakteristischen und sehr empfindlichen Erkennungsmittel für Jod (s. Jod), dessen Vorhandensein nachgewiesen, so ist am gerathensten, dasselbe zu beseitigen, ehe man zu der Prüfung auf Brom schreitet. Das Jod wird aus den Lösungen von Jodiden durch eine Lösung von Palladiumchlorür als Palladiumjodür, durch eine Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol als Kupferjodür gefällt und kocht man eine Lösung von Jodiden mit Eisenchloridlösung anhaltend genug, so verflüchtigt sich das Jod in Folge der Zersetzung der Jodide (siehe bei Jod). In allen Fällen bleiben die Bromide unverändert, so dass man dann die Reaction auf Brom rein erhält.

Giebt man zu einer Lösung, in welcher sich neben Bromiden Jodide befinden, vorsichtig Chlorwasser, und schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser das zuerst freigemachte Jod auf und färbt sich gelbbraun oder braungelb. Diese Färbung ist nicht sehr auffallend verschieden von der Färbung, welche das Brom dem Aether ertheilt. Nimmt man aber anstatt Aether Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so zeigt sich sehr wesentliche Verschiedenheit. Diese lösen nämlich das Jod mit prächtig violetter Farbe, bei sehr kleinen Mengen von Jod mit röthlicher Farbe. Jede Spur von Jod neben Brom ist auf diese Weise zu erkennen. Giebt man dann mehr Chlorwasser hinzu, so verschwindet die rothe Färbung, die Jodreaction, und dann tritt die braune oder gelbbraune Fär-

bung, die Bromreaction auf, die auf vermehrten Zusatz von Chlorwasser einer gelben Platz macht.

Es giebt aber eine Substanz, welche nicht Brom und Jod aus Bromiden und Jodiden in Freiheit setzt, wie es das Chlor thut, sondern nur das Jod aus Jodiden, nicht das Brom aus Bromiden; es ist dies die salpetrige Säure. Giebt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Bromid und Jodid etwas Salpetrigsäure-Salz, z. B. salpetrigsaures Kali, so wird nur Jod frei, kein Brom. Wie salpetrige Säure wirkt rothe rauchende Salpetersäure und die Lösung der Krystalle der Bleikammern (mit salpetrigen Dämpfen gesättigte concentrirte Schwefelsäure). Die letztere pflege ich anzuwenden uud es braucht dann begreiflich die zu prüfende Flüssigkeit nicht angesäuert zu sein. Man mischt derselben ein paar Tropfen der salpetrigen Schwefelsäure zu und schüttelt sie mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff. Bleiben diese ungefärbt, so ist kein Jodid in der Flüssigkeit vorhanden, färben sie sich roth, so nimmt man nach und nach alles Jod hinweg, durch wiederholtes Schütteln der Flüssigkeit mit zu erneuernden Mengen Schwefelkohlenstoff, und wiederholten Zusatz von salpetriger Schwefelsäure. Zu der abgegossenen wässrigen Flüssigkeit, welche nach Zusatz von einem Tropfen der salpetrigen Schwefelsäure und Schütteln mit Schwefelkohlenstoff diesen ganz ungefärbt lassen muss, macht man nun das Brom durch vorsichtiges Zugeben von Chlorwasser frei; der Schwefelkohlenstoff erhält dann die für das Brom charakteristische braune Färbung.

Die Gegenwart von Chloriden, neben Bromiden, stört die Bromreactionen nicht, man vermag mit grosser Sicherheit kleine Mengen von Bromiden neben Chloriden zu erkennen. Aber zu ermitteln, ob neben Bromiden kleine Mengen von Chloriden vorkommen, ist nicht so leicht. Mit Sicherheit kann dies indess nach dem folgenden Verfahren von H. Rose geschehen. Man reibt das zu untersuchende Bromid mit chromsaurem Kali zusammen (Lösungen müssen also zur Trockne verdampft werden), bringt das Gemenge in eine kleine Retorte, übergiesst es mit rauchendem Vitriolöl und erwärmt mässig. Es geht in die Vorlage eine blutrothe Flüssigkeit über, welche, mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, farblos wird, wenn kein Chlorid dem Bromide beigemengt war, welche aber dadurch gelb wird, im Falle sich Chlorid dabei befand. Brommetalle geben nämlich auf diese Weise mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, reines Brom aus, das mit Ammoniakflüssigkeit farbloses Bromammonium bildet, während Chlormetalle unter denselben Umständen chromsaures Chromsuperchlorid geben (Chromacichlorid), das mit Ammoniak eine gelbe Lösung von chromsaurem Ammon liefert. Auch im käuflichen Brom wird auf diese Weise das Vorhandensein von Chlor (Chlorbrom) erkannt. Man löst es in Natronlauge, dampft die Lösung ein, glüht den Rückstand und behandelt ihn wie angegeben.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Broms können alle Wege dienen, welche zur quantitativen Bestimmung des freien Chlors führen (Seite 670). Man macht also z. B. durch dasselbe aus Jodkalium Jod frei und ermittelt dessen Menge volumetrisch durch unterschwefligsaures Natron. 127 Jod entsprechen 80 Brom. Oder man ermittelt, wie viel arsenige Säure in einer pipettirten Menge einer Lösung von arsenigsaurem Natron durch das Brom in Arsensäure verwandelt wird, u. s. w.

In Bromiden, auch dem Wasserstoffbromide, der Bromwasserstoffsäure, wird die Menge des Broms durch Fällung als Bromsilber mittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmt, genau auf die Weise, wie das Chlor als Chlorsilber bestimmt wird (Seite 671). Da freies Brom durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Bromwasserstoffsäure verwandelt wird, so ist dieser Weg auch brauchbar zur Bestimmung des freien Broms.

Zur quantitativen Bestimmung des Broms in Bromiden, wenn zugleich Chloride vorkommen, wie es stets der Fall ist, wo Bromide in Wässern, Mutterlaugen u. s. w. sich finden, giebt es keinen andern Weg, als den der sogenannten indirecten Analyse, da kein Fällungsmittel bekannt ist, dass nicht auf Chlor und Brom zugleich wirkte. Man fällt also Chlor und Brom gemeinschaftlich durch salpetersaures Silberoxyd, sammelt den entstandenen Niederschlag von Chlorsilber und Bromsilber, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und schmilzt ihn und bestimmt sein Gewicht (Seite 672). Ein Theil desselben bringt man nun in eine leichte, gewogene Kugelröhre und ermittelt dessen Gewicht, indem man die gefüllte Röhre wieder wägt. Hierauf leitet man Chlorgas durch die Röhre, erhitzt den Inhalt bis zum Schmelzen und breitet ihn dabei, durch Drehen der Röhre, auf der Wand der Kugel aus. Das Chlor deplacirt das Brom aus dem vorhandenen Bromsilber und nach hinreichendem Erhitzen in dem Chlorstrome enthält die Kugelröhre nur Chlorsilber. Nachdem die Röhre erkaltet ist und man das Chlorgas aus derselben entfernt hat, wägt man sie. Es zeigt sich eine Verminderung des Gewichts, da bei der Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber an die Stelle von 80 Brom 35,5 Chlor treten. Die Differenz zwischen 80 und 35,5, nämlich 44,5 entspricht also 80 Brom und man erfährt daher die Menge des Broms in dem angewandten Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber, wenn man die bei der Behandlung mit Chlor eingetretene Verminderung des Gewichts mit $\frac{80}{44,5} = 1,7975$ multiplicirt.

Das so gefundene Brom berechnet man auf Bromsilber; dessen Gewicht, abgezogen von dem Gewichte des Gemenges, ergiebt als Differenz die Menge des Chlorsilbers. Angenommen 15,20 Grm. Niederschlag (Gemenge aus Chlorsilber und Bromsilber) hätten beim Erhitzen in Chlorgas 0,087 Grm. verloren, so ist der Bromgehalt desselben: 0,087 . 1,7975 = 0,15638 Grm. Diese entsprechen 0,3675 Grm. Bromsilber, es bleiben also für Chlorsilber: 15,2 — 0,3675 = 14,8325 Grm. = 3,6619 Chlor.

Mohr[1]) empfiehlt, die Lösungen, welche Bromide und Chloride enthalten, mit einer titrirten Silberlösung ganz auszufällen und das Gewicht des Niederschlags zu bestimmen. Man hat dann alle Daten zur Berechnung der Menge des Chlors und Broms. Man berechnet nämlich aus der Menge der verbrauchten Silberlösung, wie viel dieselbe reines Chlorsilber geliefert haben würde; der Niederschlag wiegt mehr, in dem Maasse als mehr Brom vorhanden war. Die Differenz der Gewichte, multiplicirt mit 1,7975, ergiebt die Menge des Broms in dem Niederschlage.

Wackenroder empfiehlt, das durch Fällung erhaltene Gemenge aus Chlorsilber und Bromsilber in einer Kugelröhre durch Wasserstoffgas zu reduciren. Aus dem Gewichte des so erhaltenen metallischen Silbers kann dann, wie angegeben, die fragliche Differenz gefunden werden. Man erkennt, dass

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 76.

diese Reduction auch als Controle des ersten Versuchs dienen kann, dass man nach der Umwandlung des Gemenges in Chlorsilber und nach der Wägung des Chlorsilbers, nachträglich noch dessen Reduction vornehmen kann. Jeder beim Wägen des Silbers begangene Fehler wird aber bei der Berechnung des Silbers auf Chlorsilber vergrössert.

Auch in chlorhaltigem Brom kann begreiflich die Menge des Broms und Chlors auf eine der angegebenen Weisen ermittelt werden. Man löst z. B. eine, in einem Glaskügelchen abgewogene Menge des durch Chlorcalcium getrockneten Broms in wässriger schwefliger Säure und fällt aus der Lösung, welche Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure neben Schwefelsäure und unzersetzter schwefliger Säure enthält, durch Silberlösung Bromsilber und Chlorsilber. Nachdem man den Niederschlag mit Salpetersäure digerirt hat, um etwa dabei befindliches schwefligsaures Silberoxyd zu entfernen, wird derselbe ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen. Der Niederschlag wiegt weniger als die Menge Bromsilber, welche sich aus der angewandten Menge des Broms (dies als rein angenommen) berechnet. Die Differenz dividirt durch 1,692 ergiebt die Menge des Chlors. Angenommen, man habe 0,8355 Grm. Brom angewandt und 1,9033 Grm. Bromsilber und Chlorsilber erhalten. 0,8355 Grm. reines Brom würden 1,9634 Grm. Bromsilber gegeben haben; es sind also 1,9634 — 1,9033 = 0,0601 Grm. Niederschlag weniger erhalten worden. Der Gehalt an Chlor in den 0,8355 Grm. Brom ist danach $\frac{0,0601}{1,692} = 0,03555$ Grm. [1]), was nahezu 4,25 Proc. beträgt. Die allgemeine Formel ist:

$$\text{Chlor: } x = \frac{B - 2,35 \,.\, A}{1,692}$$

in welcher B das Gewicht des Silberniederschlags, A die Menge des angewandten Broms, 2,35 den Quotienten: $\frac{Ag\,Br}{Br}$, 1,692 die Differenz: $\frac{Ag\,Br}{Br} - \frac{Ag\,Cl}{Cl}$ bedeutet. Für unser Beispiel ist daher die Formel:

$$\frac{1,9033 - 2,35 \,.\, 0,8355}{1,692}.$$

Mohr löst das chlorhaltige Brom in einer überschüssigen Menge von Normal-Arsenigsäurelösung (II. 2, S. 542 u. f.), für 0,8 Grm. Brom in mehr als 100 CC. derselben, und titrirt die unverändert gebliebene arsenige Säure. Werden A Gewichtstheile Brom genommen und m CC. Arsenlösung verbraucht, so ist die Menge des reinen Broms: $x = m - \frac{A \,.\, 0,00355}{0,00445}$. Die Menge des Chlors natürlich $A - x$.

Field [2]) theilt die Flüssigkeit, in welcher Bromide und Chloride vorkommen, in zwei gleiche Theile, fällt beide Theile vollständig mit salpetersaurem Silberoxyd und süsst die Niederschläge sorgfältig aus. Der eine Niederschlag wird dann ohne weiteres getrocknet und gewogen, der andere

[1]) Anstatt die Differenz durch 1,692 zu dividiren, kann man sie auch mit 0,5915 multipliciren. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 406.

aber zuvor mit einer Lösung von Bromkalium längere Zeit hindurch digerirt, wodurch das vorhandene Chlorsilber vollständig in Bromsilber sich umwandelt. Aus der Gewichtsdifferenz der beiden Niederschläge (der zweite wiegt begreiflich mehr, weil in ihm 35,5 Chlor durch 80 Brom vertreten sind) lässt sich die Menge des Chlorsilbers berechnen. Es verhält sich nämlich die Differenz zwischen den Aequivalenten des Broms und Chlors (sie ist 44,5) zum Aequivalente des Chlorsilbers (143,5) wie die Differenz (d) zwischen dem ersten und zweiten Niederschlage zu dem in dem ersten Niederschlage enthaltenen Chlorsilber (x). Also $44{,}5 : 143{,}5 = d : x$ (siehe bei Jod).

Wie die indirecte Analyse im Allgemeinen nur dann Resultate liefert, welche Vertrauen verdienen, wenn die Quantitäten der durch dieselbe zu bestimmenden Körper nicht zu sehr verschieden sind, so auch in unserm Falle. Würde man durch dieselbe das Brom in Salzwässern bestimmen wollen, in denen die Menge der Bromide nur etwa $^1/_{1000}$ von der Menge der Chloride beträgt, so würden Fehler von 100 Proc. und darüber vorkommen können. Man berücksichtige, dass niemals mit absoluter Genauigkeit gearbeitet werden kann, dass die unvermeidlichen Versuchsfehler in diesem Falle einen ausserordentlich grossen Einfluss ausüben müssen. Wenn daher geringe Mengen von Bromiden neben grossen Mengen von Chloriden vorkommen, so ist es unerlässlich so zu arbeiten, dass ein an Bromsilber reicherer Silberniederschlag erhalten werde. Dazu sind die folgenden Wege in Vorschlag gebracht worden.

Dampft man ein bromhaltiges Salzwasser, nachdem man es durch kohlensaures Natron schwach alkalisch gemacht hat, zur Trockne und behandelt man den Salzrückstand mit heissem Alkohol, so löst dieser die Bromide und lässt den grössten Theil der Chloride ungelöst. Der Alkoholauszug wird dann verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung angesäuert und mit Silberlösung gefällt.

Die Thatsache, dass das Brom vor dem Chlor auftritt, wenn man eine Lösung von Bromiden und Chloriden mit Braunstein und Salzsäure erhitzt, ist ebenfalls benutzbar, um das Brom von dem grösseren Theile der Chloride zu trennen. Man führt das Erhitzen in einem Destillirapparate aus und lässt das auftretende Brom, dem später Chlor folgt, von verdünnter Ammoniakflüssigkeit absorbiren. Der Punkt, wo man mit dem Erhitzen aufzuhören hat, ist an der Farbe des auftretenden Chlorgases leicht zu erkennen. Aus der entstandenen Lösung von Bromammonium und Chlorammonium fällt man, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, durch Silberlösung Bromsilber und Chlorsilber [1]).

Fehling [2]) machte zuerst bekannt, dass aus einer Lösung von Bromiden und Chloriden durch Silberlösung das Brom vor dem Chlor gefällt wird. Man hat also nur zu der Lösung eine der Menge der vorhandenen Bromide etwas mehr als entsprechende Menge der Silberlösung zuzusetzen, um einen Niederschlag zu erhalten, in welchem sich alles Brom als Bromsilber, nur ein Theil des Chlors als Chlorsilber befindet. Diese partielle Fällung der Lösung ist kalt auszuführen und es ist erforderlich, den ent-

[1]) Es fragt sich, ob dieser Weg noch empfohlen werden kann, seitdem man erkannt hat, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak auch Chlorsäure-Salz entsteht (Seite 671). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd XLV, S. 269 u. f.

standenen Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit in Berührung zu lassen und sehr häufig und anhaltend umzuschütteln. Das Unangenehme, was dieses Verfahren der Concentration des Broms hat, ist, dass sich der Niederschlag, weil er in einer an Chloriden (meist Kochsalz) sehr reichen Flüssigkeit entsteht, sich sehr schwierig ablagert und dass sich die Flüssigkeit von ihm schwierig abfiltriren lässt [1]).

Verbindungen des Broms.

Es ist schon mehrfach hervorgehoben worden, dass die Verbindungen des Broms denen des Chlors vollkommen entsprechen, aber es gilt für das Brom, dem Chlor gegenüber, was für das Selen, dem Schwefel gegenüber, gilt, nicht für jede Chlorverbindung ist bis jetzt die analoge Bromverbindung erhalten worden.

Verbindung mit Wasserstoff.

Mit Wasserstoff bildet das Brom die gasförmige Bromwasserstoffsäure: HBr, das völlige Analogon der Chlorwasserstoffsäure: HCl, aber leichter zersetzbar als diese. Die Lösung des Broms in der wässrigen Bromwasserstoffsäure kann als eine bromreichere Verbindung, als Wasserstoffsuperbromid, betrachtet werden (Seite 673).

Bromwasserstoffsäure. — Formel: HBr oder HBr; Aequivalent: 81 oder 1012,5. — In 100: Wasserstoff 1,23, Brom 98,77.

Die Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses, stark saures Gas, das an der Luft Nebel bildet und von Wasser in sehr bedeutender Menge absorbirt wird, daher nicht über Wasser aufgefangen werden kann, sondern über Quecksilber aufgefangen werden muss.

Wie schon früher (Seite 745) angegeben ist, vereinigen sich Bromdampf und Wasserstoffgas nicht direct bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nicht im Sonnenlichte, aber durch eine Flamme wird die Vereinigung herbeigeführt (sie erfolgt ohne Explosion), eben so durch Platinschwamm, wenn man in gelinder Wärme ein Gemenge von Bromdampf und Wasser-

[1]) Ich will bemerken, dass mir dieser Weg, das Bromsilber im Niederschlage relativ zu vermehren, lange vorher bekannt war, ehe ihn Fehling bekannt machte, indem ich denselben schon bei den, Seite 744, in der Anmerkung mitgetheilten Analysen der Mutterlauge des Nordseewassers gefunden hatte und zwar genau auf dieselbe Weise, wie Fehling. Die früheren Auflagen von Rose's Handbuch der analytischen Chemie enthielten die Angabe, dass das Brom erst nach dem Chlor durch Silberlösung gefällt werde, dass also bei fractionirter Fällung alles Bromsilber sich in dem letzten Niederschlage fände. Als ich nun auf diese Weise einen bromreicheren Niederschlag zu erhalten suchte, fand sich das Gegentheil von der Angabe des Handbuchs, fand sich in dem zweiten Niederschlage keine Spur Bromsilber. Alles Brom musste deshalb in dem ersten Niederschlage enthalten sein, und das Brom musste daher vor dem Chlor gefällt werden. Versuche bestätigten dies vollkommen und ich bestimmte die Menge des Broms, indem ich dasselbe in dem ersten Niederschlage concentrirte. Ich habe damals Nichts über diese Analyse veröffentlicht und kann daher keinen Anspruch auf Priorität der Entdeckung machen, denn es könnte Jeder kommen und sagen, ich habe dies oder das früher gefunden.

stoffgas über denselben leitet (Corenwinder). Angezündetes Wasserstoffgas verbrennt in Bromdampf zu Bromwasserstoffsäure.

Ebenso wurde a. a. O. schon gesagt, dass das Brom sehr gewöhnlich Bromwasserstoffsäure gebe, wenn es mit wasserstoffhaltigen Körpern zusammentreffe, z. B. mit Ammoniak, dass es unter Mitwirkung von Licht oder hoher Temperatur sogar das Wasser zersetze und dass die Zersetzung des Wassers und Bildung von Bromwasserstoffsäure sehr leicht bei gleichzeitigem Vorhandensein von oxydirbaren Körpern erfolge.

Man erhält bekanntlich Chlorwasserstoffsäuregas, wenn man Chlornatrium mit concentrirter, oder doch nur sehr mässig verdünnter Schwefelsäure, in einem Gasentwickelungsapparate erwärmt (Seite 675). Aus Bromnatrium (oder Bromkalium) und Schwefelsäure ist auf diese Weise nicht reines Bromwasserstoffsäuregas zu erhalten, sondern es tritt ein Gemisch von Bromwasserstoffsäuregas, Bromdampf und Schwefligsäuregas auf. Die Schwefelsäure zersetzt sich nämlich mit einem Theile der Bromwasserstoffsäure zu schwefliger Säure, Wasser und Brom (HO, SO_3 und HBr geben: SO_2 und $2\,HO$ und Br). Es ergiebt sich hieraus, dass Brom und Wasserstoff in der Bromwasserstoffsäure weit lockerer gebunden sind, als Chlor und Wasserstoff in der Chlorwasserstoffsäure.

Nimmt man anstatt der Schwefelsäure concentrirte Phosphorsäurelösung, so resultirt reines Bromwasserstoffsäuregas, weil die Phosphorsäure keinen Sauerstoff abgiebt. Es ist also Bromnatrium (oder Bromkalium) in einer Gasentwickelungsflasche mit sehr concentrirter Phosphorsäurelösung zu erwärmen und das Gas über Quecksilber aufzufangen.

Bringt man, nach Mène, 6 schwefligsaures Natron, 3 Brom und 1 Wasser in eine Gasentwickelungsflasche, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäuregas. Das Brom wirkt hier, wie gewöhnlich, durch Wasserzersetzung oxydirend; es veranlasst die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure:

$$NaO, SO_2 \text{ und } HO \text{ und } Br \text{ geben: } NaO, SO_3 \text{ und } HBr.$$

Anstatt des schwefligsauren Natrons kann auch unterschwefligsaures Natron angewandt werden (Gladstone), was in Rücksicht darauf, dass dies Salz jetzt im Handel vorkommt, erwünscht ist. Der Process verläuft dann wie folgt:

$$NaO, S_2O_2 \text{ und } HO \text{ und } Br \text{ geben: } NaO, SO_3 \text{ und } S \text{ und } HBr.$$

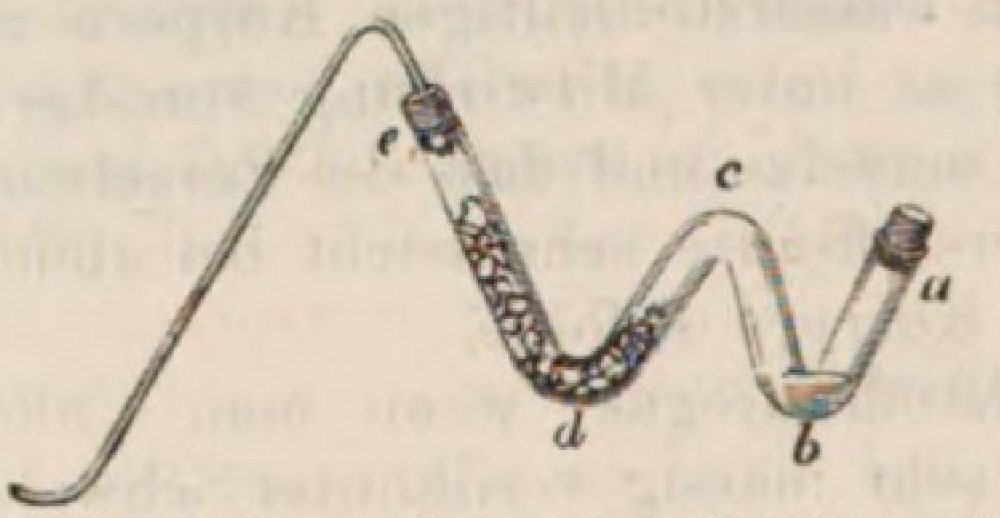
Sehr oft wird die Eigenschaft des Bromphosphors (der Verbindungen des Broms mit Phosphor), mit Wasser sich in Bromwasserstoffsäure und eine Säure des Phosphors umzusetzen, zur Bereitung von Bromwasserstoffsäure benutzt z. B.:

$$PBr_3 \text{ und } 3\,HO \text{ geben: } PO_3 \text{ und } 3\,HBr.$$

Man vereinigt dabei die Bildung des Bromphosphors und seine Zersetzung in einen Process, lässt nämlich Phosphor, Brom und Wasser aufeinander wirken. Bei Anwendung des gewöhnlichen Phosphors ist die Reaction äusserst heftig, man muss mit der grössten Vorsicht operiren, soll nicht eine Explosion eintreten, die wegen des brennend umhergeschleuderten Phosphors sehr gefährlich ist. Am sichersten operirt man mit dem

Fig. 181 abgebildeten Apparate, einer, wie ersichtlich, dreimal gebogenen, an beiden Seiten offenen Glasröhre. In die Biegung *d* kommen einige Stücke

Fig. 181.



Phosphor, auf diese, in den Schenkel *de* Glasstücke, welche mit Wasser benetzt sind; in die Biegung *b* giesst man durch *a* etwas Brom. Nachdem *a* mit einem Korke geschlossen und in *e* ein Gasleitungsrohr mittelst eines Korkes befestigt ist, verflüchtigt man das Brom sehr allmälig, indem man der Biegung *b* eine glühende Kohle nähert. Der Bromdampf gelangt zu dem Phosphor, es entsteht Bromphosphor, der aber durch das Wasser auf den Glasstücken sogleich wieder zersetzt wird, wie oben angegeben. Die Menge des Wassers muss sehr gering sein, weil sonst das Bromwasserstoffsäuregas von demselben gelöst und zurückgehalten wird.

Wird, statt des gewöhnlichen Phosphors, die rothe Modification des Phosphors, der rothe Phosphor genommen, so ist die Reaction minder heftig. Man kann dann den rothen Phosphor in eine Gasentwickelungsflasche bringen, ihn mit ein wenig Wasser befeuchten und durch eine Trichterröhre tropfenweis Brom zu demselben fliessen lassen, oder besser noch, eine Lösung von Brom in Bromkalium, in welchem Falle das Befeuchten des Phosphors unterbleibt. Der Rückstand ist phosphorigsaures Kali.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist wie gesagt farblos und bildet an der Luft, mit deren Wasserdampf, weisse saure Nebel. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas und wird vom Wasser mit gleicher Begierde absorbirt wie dies. Sein specif. Gewicht ist 2,73 gefunden worden. Durch eine Temperatur von — 73° C. wurde es von Faraday zu einer Flüssigkeit verdichtet, deren Tension bei dieser Temperatur geringer war als eine Atmosphäre und welche in noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrte.

Chlorgas scheidet aus dem Gase das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht; Kalium und mehrere andere Metalle entziehen ihm das Brom und lassen Wasserstoffgas zurück. Zerlegt man das Gas in der Seite 617 Fig. 161 abgebildeten Röhre durch Kalium, so hinterbleibt die Hälfte vom angewandten Volumen des Gases Wasserstoffgas. 1 Vol. des Gases enthält also $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas. Das specif. Gewicht des Gases, das Gewicht von 1 Vol. des Gases ist, wie angegeben, 2,73 gefunden worden. Zieht man von diesem Gewichte das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas ab, so erfährt man das Gewicht des Broms:

	1 Vol. Bromwasserstoffsäuregas	2,73000
ab	$^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas	0,03456
	Brom	2,69544

2,695 Brom ist aber das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Bromdampf (Seite 744), es entsteht daher 1 Vol. Bromwasserstoffsäuregas aus der Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Bromdampf; es findet keine Verdichtung statt. Bei Wasserstoff und Brom entsprechen gleiche Volumina Gas gleichen Atomen; die Formel für Bromwasserstoff ist daher HBr. Ist in dieser Formel H = 2 Vol. und Br = 2 Vol. $({}^{v}H_2{}^{v}Br_2)$, so wird das Aequivalent oder Atom der Bromwasserstoffsäure von 4 Vol. des Gases gebildet,

so ist das Aequivalentvolumen 4. Ist in der Formel H = 1 Vol., Br = 1 Vol., so ist das Aequivalentvolumen 2. Im ersteren Falle wird bekanntlich O (8) = 1 Vol. gesagt, im letzteren Fall Θ (16) = 1 Vol. (vergl. S. 252 u. f.). Es mag zum Ueberfluss bemerkt werden, dass das was eben für Bromwasserstoffsäuregas gesagt ist, auch für Chlorwasserstoffsäuregas gilt, dessen Zusammensetzung sich unmittelbar daraus ergiebt, dass sich gleiche Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas ohne Verdichtung vereinigen.

Die wässrige Lösung des Bromwasserstoffsäuregases ist die flüssige Bromwasserstoffsäure, das Analogon der flüssigen, wässrigen Salzsäure. Sie kann durch Einleiten des Gases in Wasser erhalten werden, aber es giebt auch bequemere Wege zur Darstellung derselben in nicht höchst concentrirtem Zustande, wie sich unten zeigen wird. Ueber die Menge des Gases, welche vom Wasser aufgenommen werden kann, sind keine Angaben vorhanden. Die flüssige Säure ist farblos, stark sauer, bleibt an der Luft unverändert, wird nicht durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, wie Jodwasserstoffsäure, raucht in concentrirtem Zustande. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die flüssige Salzsäure; die sehr concentrirte entlässt anfangs feuchtes Gas und ihr Siedepunkt erhöht sich bei gewöhnlichem Barometerstande auf 126° C., wo dann eine Säure von 47,8 Proc. zurückgeblieben ist, die nun unverändert destillirt. Verdünnte Säure giebt anfangs noch verdünntere Säure, ihr Siedepunkt steigt ebenfalls bis 126° C., dann destillirt der Rückstand unverändert. Man hielt die Säure von constantem Siedepunkte für ein bestimmtes Hydrat, der Formel: HBr + 10 aq. entsprechend [1]), aber Roscoe [2]) hat gezeigt, dass, wie bei der Salzsäure, der Barometerstand nicht allein auf den Siedepunkt, sondern auch auf die Concentration Einfluss hat. Eine Säure von 48 Proc. Gehalt unter dem Drucke von 1952 Mm. destillirt, gab einen Rückstand von 46,3 Proc. Gehalt (siehe bei Salzsäure Seite 679).

Da sich eine Säure von bedeutender Concentration (47,8 Proc.) destilliren lässt, so hat man nicht nöthig solche Säure, oder noch verdünntere, durch Einleiten von Bromwasserstoffsäuregas in Wasser darzustellen, sondern man kann für die Darstellung solcher Säure das Verfahren zur Darstellung des Gases so abändern, dass durch Destillation sofort die wässerige Säure erhalten wird. Man übergiesst z. B. Brom mit Wasser und setzt nach und nach Phosphor in kleinen Mengen zu, unter möglichster Abkühlung. Besonders anfangs ist die Reaction sehr heftig, hat sich aber etwas Bromwasserstoffsäure gebildet, so löst sich in dieser das Brom auf und die Reaction ist dann minder heftig [3]). Bei Anwendung von rothem Phosphor, verläuft begreiflich auch hier der Process viel ruhiger; er ist beendet, wenn die Flüssigkeit farblos geworden; sie wird dann destillirt. — Auch das Verfahren von Mène und Gladstone kann in ähnlicher Weise abgeändert werden, das heisst, man kann dabei mehr Wasser nehmen, und dann destilliren.

Da verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzend auf Bromwasserstoffsäure wirkt, so lässt sich durch Destillation von Bromkalium (oder Bromnatrium) mit solcher Säure die flüssige Bromwasserstoffsäure bereiten. 1 Thl. Bromkalium, $^3/_4$ Thle. Schwefelsäure und 12 Thle. Wasser empfiehlt Löwig. —

[1]) Bineau, Pharm. Centralbl. 1843, S. 387. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 214. — [3]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 436.

Glover destillirt Brombarium mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist.

Auch durch Einwirkung von Brom auf Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser, lässt sich die flüssige Säure sehr zweckmässig darstellen. Man übergiesst eine kleine Menge Brom mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hinzu bis zur vollständigen Entfärbung. In der so entstandenen verdünnten Lösung von Bromwasserstoffsäure löst man wieder Brom, leitet von Neuem Schwefelwasserstoff ein und so fort bis die Säure hinreichend concentrirt geworden. Sehr gut eignet sich für den Process eine Retorte, welche man so legt, wie für die Bereitung von Chlorwasser (Seite 659); man wird dann nicht von Schwefelwasserstoff belästigt. Das Brom deplacirt den Schwefel, aber gleichzeitig wird ein Theil von diesem, unter Mitwirkung des Wassers zu Schwefelsäure oxydirt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossene Säure muss deshalb destillirt werden.

Das chemische Verhalten der flüssigen Bromwasserstoffsäure ist begreiflich das des Gases und ist dem der Salzsäure ganz ähnlich. Sie löst als Bromide die Metalle, welche von Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung gelöst werden, unter derselben Erscheinung, giebt mit Metalloxyden Wasser und Bromide, mit Superoxyden und starken Säuren Wasser, Bromid und Brom. Chlor scheidet Brom aus ihr ab. Mit Salpetersäure gemischt entsteht ein Königswasser, das Gold und Platin löst. Brom löst sich in ihr in reichlicher Menge zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche als ein Wasserstoffsuperbromid betrachtet werden kann (Seite 752).

Gegen die Reagentien verhält sich die Bromwasserstoffsäure, abgesehen von der sauren Reaction, wie die Lösung der Bromide, sie ist ja Wasserstoffbromid, und alle Mittel zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Broms in Bromiden, dienen auch bei ihr (Seite 746). Silberlösung fällt daraus gelblich weisses Bromsilber in käsigen Flocken, das unlöslich ist auf Zusatz von Salpetersäure, sehr wenig löslich in Ammoniakflüssigkeit, während Chlorsilber weiss ist und von Ammoniakflüssigkeit sehr leicht gelöst wird.

Bromsalpetersäuren. — Es wurde oben gesagt, dass Bromwasserstoffsäure, mit Salpetersäure vermischt, ein Königswasser gebe und es ist wahrscheinlich, dass dies den Chlorsalpetersäuren (Seite 692) analoge Verbindungen enthält. Landolt [1]) hat diese Verbindungen unmittelbar aus Brom und Stickstoffoxydgas dargestellt, wobei daran erinnert werden mag, dass auch Chlorgas und Stickstoffoxydgas sich direct mit einander verbinden.

Lässt man trocknes Stickstoffoxydgas zu Brom treten, das auf — 7 bis — 15° C. abgekühlt ist, so entsteht eine Verbindung, welche auf 1 Aeq. Stickstoffoxyd 1 Aeq. Brom enthält, also der Formel: NO_2Br entspricht (Bromsalpetrige Säure, Nitroxylbromid). Sie ist eine schwarzbraune Flüssigkeit, die bei — 2° C. ins Sieden kommt und braunrothen Dampf ausgiebt. In sehr kaltem Wasser sinkt sie unter, bei 14° C. beginnen Blasen von Stickstoffoxydgas sich zu entwickeln, und berührt man sie jetzt mit einem Glasstabe, so erfolgt stürmische Gasentwickelung. Das Wasser zer-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 177.

setzt nämlich die Verbindung in Bromwasserstoffsäure und salpetrige Säure, welche letztere dann in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerfällt ($3\,NO_2Br$ und $4\,HO = 3\,HBr$ und HO, NO_5 und $2\,NO_2$).

Beim Sieden der Verbindung verflüchtigt sich ein Theil unverändert, ein anderer Theil wird zersetzt in Stickstoffoxyd und die Verbindung: NO_2Br_2 (Bromuntersalpetersäure, Nitroxydbromid), welche zurückbleibt und durch fractionirte Destillation bei etwa 46 bis 50° C. fast rein erhalten werden kann. Wie also salpetrige Säure beim Erwärmen in Stickstoffoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, so zerfällt bromsalpetrige Säure in Stickstoffoxyd und Bromuntersalpetersäure. Die letztere ist ebenfalls eine schwarzbraune Flüssigkeit, die mit Wasser Bromwasserstoffsäure und die Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure liefert.

Die Bromuntersalpetersäure: NO_2Br_2, destillirt nicht ganz unverändert, der Siedepunkt bleibt nicht constant, erhöht sich fortwährend, indem Stickstoffoxyd und bromsalpetrige Säure weggehen, denen dann bei 50° C. die Verbindung: NO_2Br_3 (Bromsalpetersäure) folgt. — Diese Verbindung resultirt auch, wenn man Brom bei 5 bis 10° C. mit Stickstoffoxydgas sättigt, die Flüssigkeit erhitzt und die zwischen 40 bis 55° C. auftretenden Dämpfe durch eine nicht abgekühlte Vorlage leitet, in welcher sie sich verdichten, während die flüchtigeren Producte entweichen. Man kann sie ferner, noch einfacher, dadurch erhalten, dass man in Brom so lange Stickstoffoxydgas leitet, bis eine Probe der entstandenen Flüssigkeit, mit Wasser geschüttelt, sich entfärbt. Auch die Bromsalpetersäure ist eine braune Flüssigkeit. Landolt fand das specifische Gewicht 2,628 bei 23° C. Mit Wasser liefert sie 3 Aeq. Bromwasserstoffsäure und 1 Aeq. Salpetersäure. Rasch erhitzt lässt sie sich ohne bedeutende Zersetzung destilliren; bei langsamem Erhitzen wird sie zersetzt. Mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd liefert sie, unter heftiger Reaction, Brommetall, Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Das Brom kann eben so wenig wie das Chlor mit Sauerstoff direct verbunden werden, aber auf indirectem Wege lassen sich Verbindungen der beiden Elemente darstellen, die den Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff entsprechen und wie diese sämmtlich Säuren sind. Es ist hierbei bemerkenswerth, dass das Vereinigungsstreben zwischen Brom und Sauerstoff in manchen Fällen grösser ist, als das zwischen Chlor und Sauerstoff, während bekanntlich das Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff grösser ist, als das zwischen Brom und Wasserstoff, und auch die Metallbromide durch Chlor zersetzt werden.

Unterbromige Säure. — Formel: BrO oder $Br_2\Theta$. — In 100: Brom 90,9, Sauerstoff 9,1.

Schon von Balard, dem Entdecker des Broms, wurde beobachtet, dass beim Zusammentreffen von Brom mit alkalischen Laugen, verdünnten und kalten, den Chlorbleichflüssigkeiten ähnliche bleichende Flüssigkeiten entstehen, dass also eine der unterchlorigen Säure entsprechende unterbromige Säure existirt. Später haben sich Löwig, Fritzsche und Gay-

Lussac mit dem Gegenstande befasst, aber erst neuerlich ist es Dancer [1]) gelungen, die Säure (das Hydrat) in wässriger Lösung zu erhalten. Sie entsteht unter denselben Umständen, unter denen unterchlorige Säure gebildet wird, aber ist weit leichter zersetzbar als diese. Das Anhydrid der Säure konnte nicht erhalten werden, eben so wenig sind reine Salze der Säure gekannt.

Giebt man Brom zu verdünnter Alkalilauge, so resultirt eine bleichende Flüssigkeit, und lässt man Bromdampf von Kalkhydrat absorbiren, so entsteht eine dem Chlorkalk ähnliche Bleichverbindung (Bromkalk). Auch mit Lösungen von Alkalisalzen, z. B. von kohlensaurem Natron oder phosphorsaurem Natron giebt Brom gelbe bleichende Flüssigkeiten. Beim Erwärmen oder Destilliren werden diese unter Entwickelung von Brom, nicht von unterbromiger Säure, farblos und verlieren sie das Bleichvermögen, und giebt man zu den mittelst Alkalilaugen und aus Bromkalk erhaltenen bleichenden Flüssigkeiten selbst sehr schwache und verdünnte Säuren, so tritt ebenfalls Brom, nicht unterbromige Säure auf. Nur wenn durch eine sehr verdünnte Lösung des Bromkalks Kohlensäure geleitet und die Flüssigkeit dann unter sehr vermindertem Drucke destillirt wird, enthält das Destillat neben Brom auch unterbromige Säure.

Schüttelt man Bromwasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so verschwindet die Farbe des Broms und die Flüssigkeit bleicht. Destillirt man die Flüssigkeit unter 50 Mm. Druck, wo ihr Siedepunkt bei 40° C. liegt, so geht ein strohgelbes Destillat über, das von unterbromiger Säure stark bleichend wirkt und sauer reagirt. So wie der Siedepunkt über 60° C. steigt erscheint freies Brom.

Wird Bromwasser mit Quecksilberoxyd geschüttelt, so resultirt eine gelbliche Lösung, die stark bleicht und sich unter vermindertem Drucke unzersetzt destilliren lässt. Giebt man zu der Lösung wiederholt Brom und Quecksilberoxyd, so kann eine concentrirtere Lösung der unterbromigen Säure erhalten werden, die aber bei der Destillation unter vermindertem Drucke theilweise zersetzt wird.

Bei der Einwirkung von Bromdampf auf trocknes Quecksilberoxyd entsteht fast nur Quecksilberbromid unter Freiwerden von Sauerstoff.

Sehr deutlich zeigt sich die grosse Unbeständigkeit der unterbromigen Säure in dem Verhalten des Silberoxyds gegen Bromwasser. Die Farbe des Broms verschwindet, und giesst man die Flüssigkeit schnell von dem Bodensatze ab, so enthält sie unterbromige Säure. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem überschüssigen Silberoxyde stehen, so beginnt sehr bald Entwickelung von Sauerstoffgas, es entsteht Bromsilber und sie verliert das Bleichvermögen.

Bromsäure. — Wasserfrei, Formel: BrO_5; Aeq. 120 oder 1500; Formel auch: $Br_2\Theta_5$, Aeq. 240. — In 100: Brom 66,6, Sauerstoff 33,3. Hydrat, Formel: HO, BrO_5 oder $HBr\Theta_3$ (Bromsäure).

Nur das Hydrat der Säure in wässriger Lösung und Salze der Säure sind gekannt, das Anhydrid, die wasserfreie Säure, ist noch nicht dargestellt worden.

Auf concentrirte Lösungen von alkalischen Basen wirkt Brom schon

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXV, S. 237. Giebt auch Nachweis über die Literatur.

bei gewöhnlicher Temperatur auf die Weise, wie Chlor in höherer Temperatur auf dieselbe wirkt, z. B. es wird mit Leichtigkeit unter Entfärbung aufgelöst, indem gleichzeitig 5 Aeq. Brommetall und 1 Aeq. Bromsäure-Salze entstehen (Seite 707).

6 (KaO, HO) und 6 Br geben: 5 KaBr und KaO, BrO_5 und 6 HO.

Trägt man in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat (in concentrirte Kalilauge) oder Barythydrat, nach und nach und unter Umrühren, Brom ein, so bleiben das entstehende Bromkalium oder Brombarium in der Flüssigkeit, weil diese Salze leicht löslich sind, aber das bromsaure Kali oder der bromsaure Baryt scheiden sich als krystallinisches Pulver aus, weil sie schwer löslich sind. Das Eintragen des Broms wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit gefärbt erscheint, als Zeichen, dass der Process zu Ende ist. Die Bromsäure-Salze werden nach dem Abgiessen der Lösung der Bromide, und Abwaschen, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Hat man auf angegebene Weise bromsauren Baryt bereitet, oder diesen durch Wechselzersetzung, aus siedend heiss gemischten Lösungen von 10 Thln. bromsaurem Kali und 8 Thln. trocknem essigsauren Baryt gewonnen (siehe bromsaurer Baryt [1]), so kann man aus demselben nun mittelst Schwefelsäure eine Lösung von Bromsäure (hydrat) darstellen. Man reibt den bromsauren Baryt zu einem sehr feinen Pulver, übergiesst 100 Thle. desselben mit einem Gemenge aus 24 Thln. Schwefelsäurehydrat und 240 Thln. Wasser und digerirt längere Zeit hindurch, in der Kälte oder in nur sehr gelinder Wärme, unter häufigem Umschütteln. Es gelingt indess nie das Bromsäure-Salz vollständig zu zersetzen, die entstandene Lösung der Bromsäure enthält stets Schwefelsäure, und es ist deshalb erforderlich, zu derselben Barytwasser zu geben, so lange noch dadurch ein Niederschlag entsteht. Die concentrirte Lösung der Säure giesst man von dem schwefelsauren Baryt ab; man darf sie nicht filtriren, da sie durch Papier gelb gefärbt, nämlich unter Entwickelung von Brom theilweis zersetzt wird (Rammelsberg). — Die von Löwig empfohlene Bereitungsweise der Säure aus bromsaurem Kali und Kieselflusssäure gab Rammelsberg kein befriedigendes Resultat.

Nach Kämmerer [2]) wird bromsaures Silberoxyd durch Brom auf die Weise zersetzt, dass Bromsäure und Bromsilber entstehen:

$5 (AgO, BrO_5)$ und 6 Br und 6 HO geben: 5 AgBr und $6 (HO, BrO_5)$.

Man erkennt, dass der Sauerstoff des Silberoxyds ebenfalls zur Bildung von Bromsäure verwandt wird. Man rührt das schwerlösliche, daher durch Wechselzersetzung leicht zu erhaltende bromsaure Silberoxyd in Wasser und setzt allmälig Brom hinzu, bis die Flüssigkeit sich zu färben anfängt.

Auch bei der Einwirkung von Brom auf unterchlorige Säure wird Bromsäure gebildet (Kämmerer [3]), das Brom deplacirt das Chlor:

5 (HO, ClO) und Br geben: HO, BrO_5 und 5 Cl und 4 HO [4]).

Eine sehr interessante Entstehungsweise! welche das oben erwähnte starke Vereinigungsstreben zwischen Brom und Sauerstoff zeigt.

[1]) Irrthümlich ist dort gesagt, dass auf 100 bromsaures Kali 160 essigsaurer Baryt zu nehmen seien, es muss 200 bromsaures Kali heissen. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 452. — [3]) In der oben citirten Abhandlung steht irrthümlich Chlor für unterchlorige Säure. — [4]) So das Endresultat, der Process ist wahrscheinlich sehr complicirt.

Die wässrige Lösung der Bromsäure ist farblos, von sehr saurem Geschmacke, bei sehr grosser Concentration dickflüssig. Sie giebt schon bei 100° C. Bromdampf und Sauerstoffgas aus, lässt sich also nicht destilliren, und verdünntere Lösungen müssen durch Eindampfen bei wenig hoher Temperatur, am besten bei gewöhnlicher Temperatur über wasseranziehenden Substanzen, concentrirt werden. Salpetersäure wirkt nicht zersetzend auf die Säure, concentrirte Schwefelsäure entwickelt etwas Bromdampf und Sauerstoffgas, in Folge der Erhitzung und Wasserentziehung. Desoxydirende Substanzen zersetzen die Säure im Allgemeinen sehr leicht; schweflige Säure giebt damit Schwefelsäure und Brom ($5\,SO_2$ und HO, BrO_5 und $4\,HO = 5\,(HO, SO_3)$ und Br. Schwefelwasserstoff giebt damit Schwefel, Brom und Wasser ($5\,HS$ und $HO, BrO_5 = 5\,S$ und Br und $5\,HO$. Durch mehr schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wird natürlich das abgeschiedene Brom in Bromwasserstoffsäure verwandelt (siehe Brom). Bromwasserstoffsäure giebt mit Bromsäure Wasser und Brom ($5\,HBr$ und $HO, BrO_5 = 6\,HO$ und $6\,Br$). Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken auf ähnliche Weise. Aether und Weingeist werden durch dieselbe oxydirt.

Die Bromsäure-Salze gleichen im Wesentlichen den Chlorsäure-Salzen, sind aber weit leichter zersetzbar als diese. Die Darstellung des Kaliumsalzes und Bariumsalzes ist oben angegeben worden, die übrigen löslichen Salze werden direct aus der Säure und Base (oder deren Kohlensäure-Salze) erhalten, die schwerlöslichen durch Wechselzersetzung. Zu den letzteren gehören das Silbersalz, Bleisalz, Quecksilberoxydulsalz. Zur Darstellung der Alkalisalze hat Kämmerer [1]) einen interessanten Weg gefunden; man leitet nämlich Chlorgas in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Alkali, bis zum beginnenden Aufbrausen, und trägt dann in die so entstandene Flüssigkeit, welche bekanntlich freie unterchlorige Säure, Chlorid und doppelt kohlensaures Alkali enthält, Brom ein. Unter Entweichen von Chlorgas entsteht bromsaures Alkali, das dann von dem Chloride durch Krystallisation getrennt wird.

Mit brennbaren Körpern verpuffen die Bromsäure-Salze sehr heftig, das bromsaure Ammon explodirt sogar mit der Zeit von selbst (Rammelsberg). Die Salze der stärkeren Basen geben beim Erhitzen Sauerstoffgas aus und es bleibt Bromid (Brommetall) zurück. Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Brom und Sauerstoff; schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure zersetzen die Lösungen auf ähnliche Weise wie die Lösung der Säure selbst.

Die Mittel zur Erkennung der Bromsäure und ihrer Salze ergeben sich aus dem Vorstehenden vollständig. Zur quantitativen Bestimmung verwandelt man das Brom der Säure in Bromwasserstoffsäure durch schweflige Säure und fällt aus dieser das Brom als Bromsilber.

Ueberbromsäure. Wasserfrei: BrO_7 oder $Br_2\Theta_7$; Hydrat: HO, BrO_7 oder $HBr\Theta_4$. Begreiflich wurde die Existenz dieser, der Ueberchlorsäure entsprechenden Säure des Broms schon immer vermuthet, aber es ist erst neuerlichst Kämmerer [2]) gelungen, eine Lösung des Hydrats der Säure und Salze derselben zu erhalten.

[1]) A. a. O. Nach Kämmerer existiren wahrscheinlich zwei bestimmte Hydrate, nämlich $HO, BrO_5 + 14$ aq. und $HO, BrO_5 + 9$ aq. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XC, S. 190.

Wenn man zu einer Lösung von Ueberchlorsäure Brom giebt, so wird das Chlor von dem Brom deplacirt und es entsteht eine Lösung von Ueberbromsäure (HO, ClO_7 und Br geben: HO, BrO_7 und Cl). Die farblose Lösung lässt sich im Wasserbade zu einer dickflüssigen Flüssigkeit concentriren und wird eben so wenig wie die Lösung der Ueberchlorsäure durch Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure ist also sehr beständig.

Die Salze der Säure gleichen den Ueberchlorsäure-Salzen, das Kaliumsalz, Bariumsalz und Bleisalz sind theils wenig löslich, theils sehr wenig löslich; das ebenfalls in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Silbersalz krystallisirt aus siedend heiss bereiteter Lösung in langen Nadeln.

Verbindung mit Stickstoff.

Es existirt die dem Chlorstickstoff analoge Verbindung, der

Bromstickstoff: NBr_3. — Tröpfelt man zu Chlorstickstoff, der von etwas Wasser bedeckt ist, eine Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium, so ändert sich derselbe in eine dunkelrothe Flüssigkeit um, welche, nach Millon, Bromstickstoff ist, und die darüber stehende Flüssigkeit enthält Chlorkalium resp. Chlornatrium. Also Wechselzersetzung. Die Eigenschaften des Bromstickstoffs sind ganz gleich denen des Chlorstickstoffs, er ist eben so explosiv als dieser und für seine Constitution gilt, was über die Constitution des Chlorstickstoffs gesagt ist. Die Elektrolyse des Bromammoniums ist noch nicht versucht worden (Seite 730).

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Schwefel wird von Brom reichlich gelöst; es entsteht eine braunrothe dickflüssige Flüssigkeit, welche dem Chlorschwefel ähnlich riecht, an der Luft raucht und wie dieser durch Wasser zersetzt wird, indem Bromwasserstoffsäure und schweflige Säure gebildet werden und Schwefel sich ausscheidet. Sie ist, oder enthält also Bromschwefel. Sehr wahrscheinlich verbinden sich Brom und Schwefel in denselben Verhältnissen wie Chlor und Schwefel, aber Bromschwefel löst Schwefel auf und lässt sich mit Brom mischen, bestimmte Verbindungen können also nur durch Zusammenbringen von Brom und Schwefel in dem, der Verbindung entsprechenden Aequivalent-Verhältnisse erhalten werden. Destillirt man die auf angegebene Weise erhaltene Lösung, so geht ein bromreicheres Destillat von nicht constanter Zusammensetzung über. Die Lösung absorbirt den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure und es entsteht eine destillirbare Verbindung vom Ansehen des Broms, wahrscheinlich ein Acibromid (H. Rose).

Auch gepulvertes Selen wird von Brom gelöst und zwar unter beträchtlicher Erhitzung, es entsteht, wenn auf 5 Thle. Brom etwa 1 Thl. Selen kommt, eine erstarrende braunrothe Masse, die wie Chlorschwefel riecht, beim Erhitzen zum Theil zersetzt wird, zum Theil unverändert sublimirt. Mit Wasser zusammengebracht, liefert sie selenige Säure und Bromwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von etwas Selen (Serullas).

Verbindungen mit Chlor.

Chlorgas wird von Brom in beträchtlicher Menge absorbirt, es entsteht Chlorbrom, eine rothgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, welche röthlich gelbe, die Augen zum Thränen reizende Dämpfe giebt, in Wasser sich mit hellgelber Farbe löst und stark bleichend wirkt. In welchem Aequivalent-Verhältnisse die beiden Elemente in diesem Chlorbrom vereinigt sind, ist nicht ermittelt. Lässt man zu mit Wasser bedecktem Brom in der Nähe des Gefrierpunktes Chlorgas treten, so bildet sich gelbes, blättrig-krystallinisches Chlorbromhydrat.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Chlorbrom entstehen Bromsäure-Salz und Chlorid; auf dies Verhalten gründete Berzelius seine Methode Brom von Chlor zu scheiden.

Der hellgelben wässrigen Lösung von Chlorbrom, wie sie z. B. durch Vermischen von Chlorwasser und Bromwasser zu erhalten ist, entziehen desoxydirende (reducirende) Substanzen, wie Zinkfeilspähne, Eisenfeilspähne, gepulverter Schwefel, schweflige Säure, phosphorige Säure u. s. w., zunächst das Chlor und die Lösung färbt sich braun von freiem Brom. Eine grössere Menge der erwähnten Substanzen nimmt dann aber auch das Brom weg, entfärbt die Flüssigkeit, aber Oxalsäure, die nur durch Chlor, nicht durch Brom zu Kohlensäure oxydirt wird, macht hiervon eine Ausnahme. Schüttelt man die wässrige Lösung des Chlorbroms mit Aether, so nimmt dieser das Chlorbrom auf, durch vorsichtigen Zusatz von reducirenden Substanzen kann man dann das Chlor beseitigen, so dass an die Stelle der hellgelben Färbung, die durch Brom veranlasste dunklere Färbung zum Vorschein kommt (Schönbein [1]).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 483.

J o d.

Zeichen: J. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 127 oder 1586. Die Chemiker, welche 1 Vol.-Atom Jod (J) = 793 setzen (O = 100), bezeichnen das Aequivalent (1586) mit I (Doppelatom, Aequivalent-Atom). — Specifisches Gewicht des Dampfes, berechnet aus dem Atomgewichte 8,766 (Luft = 1), 7,93 (Sauerstoffgas = 1), 127 (Wasserstoffgas = 1).

Das Jod, von Courtois im Jahre 1811 entdeckt, ist das dritte Element der Gruppe der Salzbilder, der Halogene. Bei gewöhnlicher Temperatur starr, metallglänzend, eisengrau, blättrig krystallinisch, verwandelt es sich beim Erwärmen in prächtig violetten Dampf. Davon ist sein Name (ἰώδης, veilchenfarben). In seinem chemischen Verhalten ist es das vollkommene Analogon des Chlors und Broms, aber sein Vereinigungsstreben zu den Metallen und Wasserstoff ist schwächer als das des Broms und weit schwächer als das des Chlors; es wird daher aus den Jodmetallen und aus Jodwasserstoff, sowohl durch Brom, als auch durch Chlor abgeschieden, in Freiheit gesetzt. Freies Jod färbt Stärkemehl (verdünnten Stärkekleister) intensiv blau und wird von Schwefelkohlenstoff, auch Chloroform, mit violetter oder, bei sehr geringen Mengen, mit röthlicher Farbe gelöst. Dadurch lassen sich die kleinsten Mengen Jod nachweisen.

Freies Jod kann begreiflich in der Natur eben so wenig vorkommen, wie freies Brom und freies Chlor. In Gesteinen und Erzen hat man Jodverbindungen bis jetzt verhältnissmässig nur selten aufgefunden. Ein Silbererz von Alberadon in Mexico enthält Jodsilber, und Spuren von Jod sind in den schlesischen Zinkerzen, auch in manchen Kalksteinen erkannt worden.

Das Jod begleitet, wie das Brom, das Chlor in dem Meerwasser; es findet sich darin als Jodnatrium oder Jodmagnesium. Während aber das Brom, wenn auch nicht in dem Meerwasser selbst, doch in der Mutterlauge vom Verdampfen desselben, mit Leichtigkeit nachgewiesen und daraus gewonnen werden kann, ist es noch zweifelhaft, ob sich das Jod mit Sicherheit in dieser Mutterlauge nachweisen lässt, ohngeachtet die Erkennungsmittel für Jod weit empfindlicher sind, als die für Brom, ein Beweis, dass das Jod in viel geringerer Menge als das Brom im Meerwasser vorkommt. Aber viele Seepflanzen, namentlich die Seetange (Fucusarten, Laminarien u. s. w.) und Seealgen, z. B. das Carragheen (*Chondrus crispus*) assimiliren und concentriren so die Spuren von Jodverbindungen, welche im Meerwasser enthalten sind, und in der beim Verbrennen dieser Pflanzen bleibenden Asche lässt sich das Jod leicht auffinden und daraus gewinnen.

Auch die Seethiere assimiliren das Jod des Meerwassers; die Asche der Meerschwämme, der Seekrebse, Seesterne u. s. w., der Leberthran (der Thran von *Gadus Morrhua* und anderen Gadusarten) enthalten Spuren von Jodverbindungen.

Wie in dem Meerwasser sind in den Salzwässern (Soolwässern) die Chlor- und Bromverbindungen sehr gewöhnlich von Jodverbindungen begleitet und bisweilen finden sie sich in leicht nachweisbarer Menge. Besonders reich an Jod ist die Adelheidsquelle zu Heilbronn in Baiern, deren Wasser ein sehr geschätztes Mineralwasser ist. Aus dem Vorkommen des Jods in den Salzwässern ergiebt sich von selbst, dass auch das Steinsalz Jodverbindungen enthalten kann, dass es namentlich in der oberen Schicht der durch Eintrocknen von Salzwasser entstandenen Salzlager sich finden muss, weil diese aus der eingetrockneten Mutterlauge besteht.

Man hat ferner Jodverbindungen nachgewiesen in dem Chilisalpeter (dem natürlichen Natronsalpeter), in der Pottasche, namentlich der aus Rübenmelasse bereiteten, in den Steinkohlen, aus denen es in das Gaswasser der Leuchtgasfabriken gelangen kann, in bituminösen Schiefern. Nach Chatin, soll Jod fast überall, so in der Ackererde, in jedem Wasser, selbst in der Luft vorkommen. Jedenfalls gehört das Jod zu den verbreitetsten Elementen, aber nirgends auf der Erde sind bis jetzt grössere Massen von Jodverbindungen angehäuft gefunden worden [1]).

Alles in den Handel kommende Jod wird aus den Seepflanzen gewonnen. Schon vor der Entdeckung des Jods wurden diese Pflanzen (*Fucus palmatus*, *vesiculosus*, *saccharinus*, *nodosus*, *serratus*, *digitatus*) in Schottland und in der Normandie verbrannt, um die geschmolzene Asche, welche in Schottland den Namen Kelp, in der Normandie den Namen Varec führt, zur Bereitung von kohlensaurem Natron zu verwenden. Nachdem man bessere Quellen des kohlensauren Natrons kennen gelernt hat, sind indess Kelp und Varec nicht mehr Material für die Darstellung dieses Salzes, aber sie werden auf Kalisalze verarbeitet und sie sind die Quellen für Jod, das

[1]) Wenn in einem Lehrbuche der Chemie das Vorkommen eines Elementes besprochen wird, so pflegt meistens nur angeführt zu werden, wo und in welchen Verbindungen sich das Element in grösserer Menge findet, und besonders das für die Gewinnung des Elementes oder das aus einer anderen Ursache wichtige und interessante Vorkommen hervorgehoben zu werden. Man darf indessen nicht vergessen, dass viele Elemente, vielleicht alle, äusserst verbreitet sind, fast überall angetroffen werden, wo die Eigenschaften derselben dem Vorkommen nicht entgegenstehen. So giebt es vielleicht kein Krümchen Erde auf unserem Planeten, in welchem nicht wenigstens eine Spur einer Eisenverbindung enthalten wäre. Es leuchtet ein, dass das Auffinden solcher äusserst geringen Mengen von Elementen, Hand in Hand geht mit den Fortschritten der analytischen Chemie, und dass diejenigen Elemente am leichtesten überall zu erkennen sind, für welche wir ausgezeichnet empfindliche Erkennungsmittel haben. Zu diesen gehört eben das Jod und auf dasselbe ist besonders gefahndet worden, weil man das Auftreten des Kropfes in manchen Gegenden auf Rechnung des Mangels an Jod in der Luft und im Trinkwasser stellte. Das Pharmaceutische und Chemische Centralblatt enthält recht vollständig die Mittheilungen über das Vorkommen und Nichtvorkommen des Jods. 1850: Chatin, S. 362 u. S. 730; Leidenfrost, S. 695; Bussy, 476. 1851: Chatin, S. 685; Fourcault und Chatin, S. 959; Meyrac und Personne, S. 13. 1852: Chatin, S. 96 und 139; Grange, S. 256. 1853: Macadan, S. 58; Sigwart, S. 173; Casaseca, S. 720; Barreswill, S. 830. 1854: Chatin, S. 136 und Martin, S. 48. 1855: van Ankum, S. 81; Chatin, S. 49. 1859: Mène, S. 944; De Luca, S. 925. 1860: Chatin, S. 256; De Luca, S. 877.

man aus der Mutterlauge von der Verarbeitung auf diese Salze abscheidet. In der Mutterlauge des Varecs fand Courtois das Jod, und Gay-Lussac erkannte es als ein neues Element.

Der Hauptsitz der Fabrikation des Jods ist Glasgow. Man verwendet hier den Kelp von der Westküste Irlands und von den westlichen Inseln Schottlands. Zur Bereitung des Kelps werden die von den Fluthen ans Ufer getriebenen und aufgefischten, oder die von den Felsen abgeschnittenen Tange getrocknet und in Gruben verbrannt. Die sich darin anhäufende Asche kommt zum Schmelzen, da sie reich ist an schmelzbaren Salzen; die geschmolzene Masse, in Stücken zerschlagen, ist der Kelp. Sein Gehalt an Jodnatrium und Kaliumsalzen ist sehr verschieden; die angetriebenen Tange (*drift weed*, vorzüglich aus dem schwarzen *Fucus serratus* und dem gelben *Fucus nodosus* bestehend) enthalten dreimal mehr Jod und $^1/_4$ mehr Kalisalze als die geschnittenen Tange (*cut weed*, vorzüglich *Laminaria digitata* [1]). Nach Whitelaw sind die langen elastischen Stämme von *Fucus palmatus* besonders reich an Jod und der daraus dargestellte Kelp ist leicht an den verkohlten Stämmen der Pflanze zu erkennen, die sich stets darin finden. Eine hohe Temperatur beim Einäschern der Pflanzen, durch welche die Menge des kohlensauren Natrons vergrössert wird, vermindert die Menge des Jods, weil das Jodnatrium bei lebhafter Rothglühhitze verdampft.

Zur Verarbeitung des Kelps auf Kaliumsalze und Jod wird derselbe zunächst zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt, das etwa die Hälfte (30 bis 60 Proc.) löslicher Salze auszieht. Der Rückstand geht in die Glashütten. Die Lauge, welche vorzüglich Chlorkalium, Chlornatrium und Jodnatrium, schwefelsaures und kohlensaures Kali und Natron, Schwefelkalium, unterschwefligsaures Kali und Natron enthält, wird in Kesseln bis zu einem gewissen Punkte eingedampft und in Krystallisirgefässen erkalten gelassen. Es entsteht eine Krystallkruste, welche etwa 50 Proc. schwefelsaures Kali, 30 Proc. schwefelsaures Natron und 20 Proc. Wasser enthält. Die davon abgegebene Mutterlauge wird weiter eingedampft, wobei sich fortwährend Natriumsalze (Kochsalz, etwas schwefelsaures und kohlensaures Natron) ausscheiden, die man mit einem durchlöcherten Löffel herauszieht. Sobald an der Oberfläche Krystalle von Chlorkalium sich zeigen, lässt man erkalten und erhält so eine Krystallisation, die wesentlich aus Chlorkalium besteht. Die davon abgegebene Lauge wird weiter verdampft, wobei man die niederfallenden Natriumsalze abermals herauszieht, dann wiederum erkalten gelassen, um eine neue Krystallisation von, weniger reinem, Chlorkalium zu erhalten. In gleicher Weise wiederholt man das Verdampfen und Krystallisiren noch einmal oder zweimal. Die dann bleibende Mutterlauge ist die Jodlauge (Lange [2]). Man erkennt, dass sich die Trennung des Chlorkaliums von dem Chlornatrium darauf gründet, dass es bei Siedhitze weit löslicher ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, während das Chlornatrium bei allen Temperaturen fast gleiche Löslichkeit besitzt. Kocht

[1]) Hofmann, Reports.

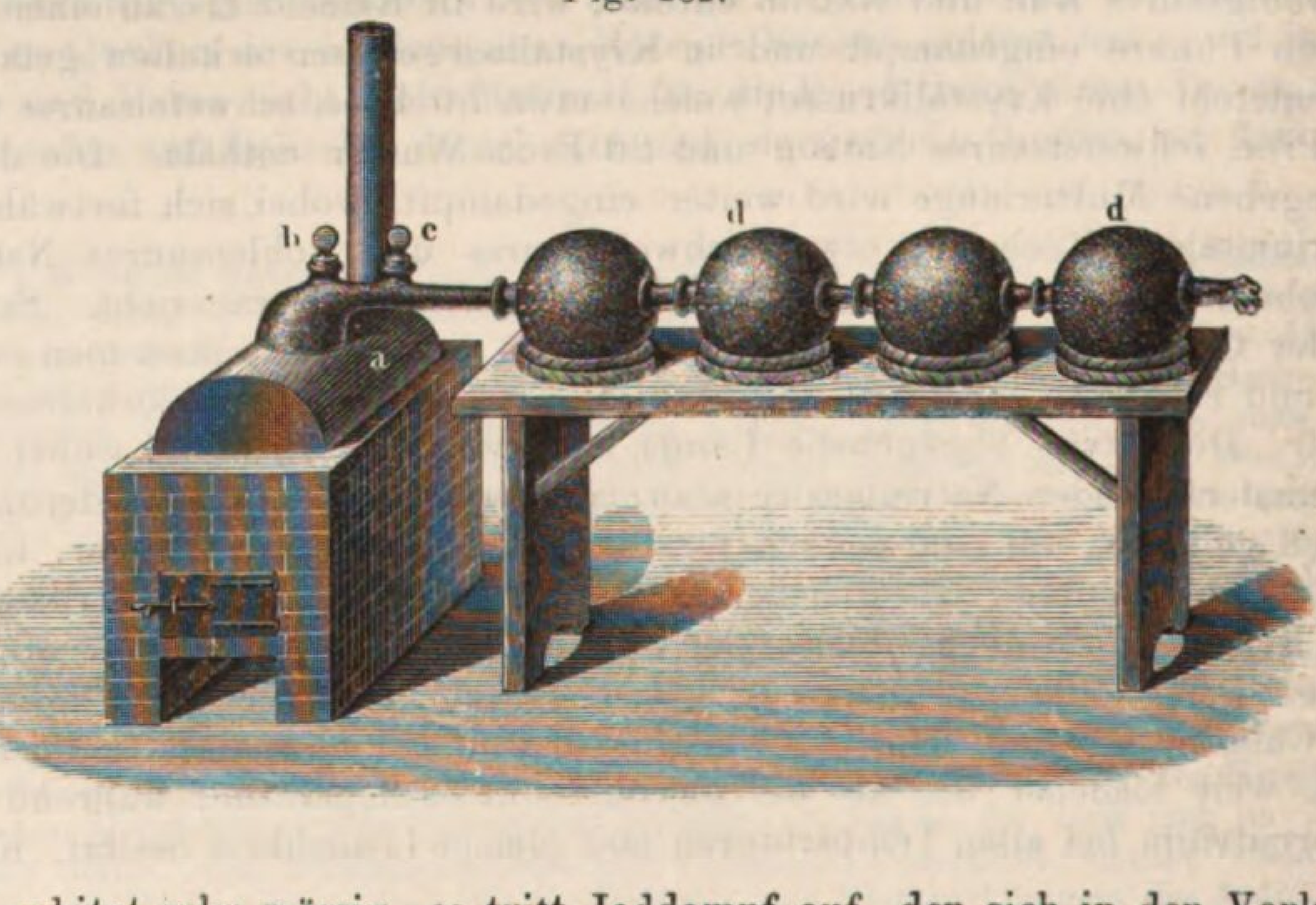
[2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXXV, S. 148. Krieg, der ebenfalls den Process beschreibt (Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 374) sagt, dass das schwefelsaure Kali schon beim ersten Eindampfen der Lauge in den Kesseln sich ausscheide und herausgezogen werde, dass man dann Chlorkalium krystallisiren lasse, wieder verdampfe, wieder krystallisiren lasse u. s. w.

man also eine kaltgesättigte Lösung beider Salze ein, so muss sich fortwährend Chlornatrium ausscheiden, endlich aber der Punkt kommen, wo auch das Chlorkalium nicht mehr gelöst bleiben kann. Dies krystallisirt dann beim Erkalten, während das Chlornatrium nicht in erheblicher Menge krystallisirt.

Die erhaltene Jodlauge, in welcher das Jodnatrium, Schwefelnatrium, unterschwefligsaure Natron concentrirt sind, die aber begreiflich auch noch viel Chlornatrium enthält, wird nun nach und nach mit soviel Schwefelsäure von 1,7 specif. Gewicht vermischt, dass das Sulfuret und Unterschwefligsäure-Salz zersetzt werden und ein gewisser Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Es scheidet sich dabei, unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefel aus, der als ein dicker Schaum an die Oberfläche kommt und abgeschöpft wird. Er rührt theils von dem Supersulfurete, theils von der sich zersetzenden unterschwefligen Säure, theils von der Wechselzersetzung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure her. Die Operation muss im Freien ausgeführt werden oder man muss die entweichenden Gase aus den bedeckten Gefässen in einen Schornstein leiten.

Nachdem die Lauge etwa 24 Stunden gestanden hat (wobei Glaubersalz auskrystallisiren kann), und, wenn erforderlich, noch mit Schwefelsäure vermischt worden ist, kommt sie, mit Braunstein, in den Jod-Destillirapparat. Dieser ist ein gusseiserner Kessel mit bleiernem Helme, dessen Hals mit einer Reihe von Vorlagen aus Steinzeug in Verbindung steht. Fig. 182 verschafft eine Ansicht von der Einrichtung des Apparates. *a* der Kessel, *b* der Helm mit zwei Tubulaturen, *d* die Vorlagen.

Fig. 182.



Man erhitzt sehr mässig, es tritt Joddampf auf, der sich in den Vorlagen verdichtet. Es wird täglich eine Destillation ausgeführt, aber erst nach 14 Tagen werden die Vorlagen von dem Jod entleert; man findet davon 100 bis 150 Pfund in jeder Vorlage.

Der Process, in Folge dessen bei der Destillation der mit Schwefelsäure und Braunstein versetzten Jodlauge Jod auftritt, ist begreiflich im

Allgemeinen der, durch welchen Brom aus der Mutterlauge des Meerwassers resultirt, der Chlorprocess (Seite 657). Der Wasserstoff der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Jodnatrium entstandenen Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff des Braunsteins (des Mangansuperoxyds) zu Wasser oxydirt. Die mit Schwefelsäure versetzte Lauge enthält begreiflich auch Chlorwasserstoffsäure, weil in ihr reichlich Chlornatrium (Kochsalz) vorhanden ist, aber es kann sich demohngeachtet nicht eher Chlor entwickeln, als bis alle Jodwasserstoffsäure zersetzt ist. Auch Brom kann, aus gleichem Grunde, erst nach dem Jod frei auftreten. Der gute Erfolg der Destillation hängt vorzüglich von der gehörig langsamen Leitung derselben, durch mässiges Erwärmen, ab, was leichter bei grösseren als bei kleineren Mengen Lauge zu erreichen ist. Das Ende des Processes wird durch die Tubulatur *c* erkannt, deren Stöpsel man von Zeit zu Zeit öffnet. Das bei der Destillation übergehende Wasser fliesst aus kleinen Oeffnungen unten in den Vorlagen ab und kommt bei der nächsten Destillation in den Destillirkessel. In der letzten Vorlage finden sich gewöhnlich farblose lange biegsame Nadeln von Jodcyan, die sich in Folge des Vorhandenseins kleiner Mengen von Cyanverbindungen in der Jodlauge, bilden.

Der hier abgebildete Apparat zur Jodgewinnung soll, wie gesagt, nur eine Ansicht von der Einrichtung geben; er ist neuerlichst mehrfach modificirt worden. Man nimmt den Destillirkessel jetzt meistens halbkugelförmig (4 bis 5 Fuss im Durchmesser) und von entsprechender Form den bleiernen Helm oder Deckel, der, beiläufig, mit Cäment aufgekittet wird. Die Vorlagen haben die Gestalt von Flaschen ohne Boden, sind etwa $2^1/_2$ Fuss lang, im Bauche 1 Fuss dick. Der Boden wird von einer einsetzbaren Thonplatte gebildet, in deren Mitte sich eine Oeffnung zur Aufnahme des Helmrohrs oder der Hälse der vorhergehenden Flaschen befindet. Dadurch wird das Herausbringen des Jods aus den Vorlagen sehr erleichtert, was für die Arbeiter eine sehr lästige Operation ist, indem der Dunst, welchen das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgiebt, die Augen heftig reizt. Die Fugen zwischen den Thonscheiben und den Flaschen und Röhren oder Hälsen werden mit nassem Thon verstrichen [1]). Die grosse Fabrik von Paterson in Glasgow fabricirt jährlich an 60000 bis 70000 Pfund Jod (35 Tonnen) [2]).

In Frankreich wird zu Cherbourg und Brest Jod aus dem Varec fabricirt. Die im Wesentlichen wie in England aus dem Varec erhaltene Jodlauge, wird aber, nach Payen, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, nicht mit Braunstein erhitzt, sondern man leitet durch dieselbe Chlorgas, eben nur soviel, als zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Jodnatriums erforderlich ist, lässt das gefällte Jod sich ablagern, sammelt es in konischen Thongefässen und unterwirft es dann noch einer Sublimation aus Retorten, die ganz im Sand liegen und deren kurzer weiter Hals in Gefässe von Steinzeug münden, welche die Gestalt kleiner

[1]) In Dingler's Polyt. Journal Bd. CLIV und Bd. CLXXV finden sich Abbildungen des Apparats.

[2]) Lange sagt aus 10000 bis 12000 Tonnen Kelp; danach lieferte der Kelp etwa 0,3 Procent Jod. Krieg, der dieselbe Menge Jod für die fragliche Fabrik angiebt, sagt, dass in der Fabrik bis 7500 Tonnen Kelp verarbeitet würden. Was ist nun richtig? 22 Tonnen nasser Tang liefern etwa 1 Tonne Kelp.

aufrechtstehender Fässer haben und als Vorlagen dienen. Die nach der Fällung des Jods bleibende Lauge soll eingedampft und dann mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt werden, um daraus das Brom zu gewinnen.

Sowohl bei der Destillation der Jodlauge mit Schwefelsäure und Braunstein, als auch bei der Behandlung derselben mit Chlorgas, ist die Möglichkeit eines Verlustes an Jod durch Bildung von Bromjod oder Chlorjod vorhanden. Aus diesem Grunde verdienen diejenigen Methoden der Abscheidung des Jods Beachtung, bei denen die Möglichkeit dieses Verlustes ausgeschlossen ist. Luchs [1]) empfiehlt, das Jod aus der durch Schwefelsäure angesäuerten Jodlauge mittelst zweifach chromsauren Kalis zu fällen und es dann noch zu sublimiren. Die abgegossene Flüssigkeit kann dann noch auf schwefelsaures Kali verarbeitet werden. — Erhitzt man die durch Schwefelsäure angesäuerte Jodlauge mit Eisenchloridlösung, so entweicht aus derselben alles Jod. Eisenchlorid und Jodwasserstoffsäure geben nämlich Eisenchlorür, Chlorwasserstoffsäure und Jod (Fe_2Cl_3 und HJ = 2 FeCl und HCl und J). — Giebt man zu der Jodlauge, nachdem sie durch Schwefelsäure neutral gemacht worden, eine Lösung aus 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol, so scheidet sich das Jod als unlösliches weisses Kupferjodür aus, das durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Braunstein allein, Jod liefert:

$$Cu_2J \text{ und } 2\,MnO_2 \text{ und } 4\,(HO, SO_3) \text{ geben: } 2\,(CuO, SO_3) \text{ und } 2\,(MnO, SO_3) \text{ und J und } 4\,HO,$$

oder:

$$Cu_2J \text{ und } 3\,MnO_2 \text{ geben: } 2\,CuO \text{ und } MnO, Mn_2O_3 \text{ und J.}$$

Anstatt das Kupferoxydsalz (den Kupfervitriol) durch Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) zu Oxydulsalz zu desoxydiren, kann man auch die Desoxydation durch schweflige Säure bewerkstelligen. Man leitet durch die Jodlauge Schwefligsäuregas, bis sie danach riecht, oder versetzt sie, durch Schwefelsäure angesäuert, mit schwefligsaurem Natron und giebt dann die Kupfervitriollösung hinzu, welche man ebenfalls noch mit schwefligsaurem Natron vermischen kann (Persoz).

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass bei dem Einäschern der Tange, also bei der Darstellung von Kelp und Varec eine nicht unbedeutende Menge von Jod durch Verflüchtigung und Zersetzung der vorhandenen Jodmetalle verloren geht [2]). Es ist deshalb empfohlen worden, die getrockneten Tange der trocknen Destillation zu unterwerfen [3]) oder die nassen Tange durch eine Art Gährung zu einem Brei zergehen zu lassen, diesen auszupressen und den Saft zu verarbeiten (Kunze) [4]). Bislang haben diese Vorschläge noch nicht Eingang gefunden, aber wahrscheinlich wird man jetzt mehr darauf Bedacht nehmen, die Ausbeute an Jod aus den Tangen zu vergrössern, da es sich, seit Erschliessung des Stassfurter Salzlagers, welches Chlorkalium in reichlicher Menge liefert, kaum mehr lohnt, Chlorkalium aus Kelp und Varec abzuscheiden.

[1]) Chem. Centralblatt 1861. S. 894. — [2]) Aeschert man eine Seepflanze, z. B. Carragheen, bei hoher Temperatur ein, so findet man in der Asche keine Spur Jod. — [3]) Chem. Centralblatt 1864. S. 464. Das Jod findet sich namentlich im Destillate; 20000 Ctr. Tang lieferten 1360 Kilogr. Jod in diesem. — [4]) Pharm. Centralblatt 1850. S. 716. Siehe auch Beche. Ebend. 1851. S. 718.

Das Jod, wie es in den Handel kommt, besteht aus schwarzgrauen, metallglänzenden, tafelförmigen Krystallbruchstücken. Es ist sehr weich, so dass man beim Zerreiben desselben kein knirschendes Geräusch hört. Sein specif. Gewicht ist 4,958. Bei 107° C. schmilzt es und bei 180° C. siedet es. Der Dampf desselben hat, wie schon gesagt, eine prächtig violette Farbe, die sehr schön zu bemerken ist, wenn man Jod auf einen heissen Stein wirft, die aber gewöhnlich durch Erhitzen einer zugeschmolzenen, etwas Jod enthaltenden Glasröhre gezeigt zu werden pflegt. Man muss dabei die ganze Röhre erhitzen, weil sich der Joddampf an kälteren Stellen der Röhre vollständig zu starrem Jod verdichtet. Der Joddampf ist der dichteste von allen bekannten Dämpfen; sein specif. Gewicht ist von Dumas 8,716 gefunden worden; aus dem Atomgewichte des Jods berechnet ist er 8,707.

Ohngeachtet des hohen Siedepunkts verdampft das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft ziemlich rasch. Es riecht eigenthümlich; der Geruch erinnert entfernt an unterchlorige Säure. Der Geschmack ist herbe, scharf. Es wirkt auf den Organismus sehr energisch, als ätzende Substanz, corrodirt die Schleimhaut; schon sein Dunst greift die Augenlider, Nasenhöhle und Mundhöhle heftig an. Die Oberhaut wird davon braun gefärbt, die Färbung verschwindet aber nach einigen Stunden.

Das Jod gehört zu den Körpern, deren Neigung zu krystallisiren ausserordentlich gross ist; es ist nur im krystallisirten Zustande gekannt. Nach dem Schmelzen erstarrt es krystallinisch und bei der Verdichtung seiner Dämpfe tritt es ebenfalls stets krystallisirt auf. Die Krystallform ist ein Octaëder mit rhomboidaler Basis (2 und 2gliedrig). Meistens erscheinen die Krystalle als dünne geschobene Tafeln, die besonders gross und schön erhalten werden, wenn man grössere Mengen von Jod in einer, mit einer Glastafel bedeckten grossen Porzellanschale vorsichtig der Sublimation unterwirft (raffinirtes Jod). Bei sehr langsamer Sublimation in niederer Temperatur entstehen ausgebildetere, aber kleine Krystalle [1]). Auch aus einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, wie sie sich durch allmälige Zersetzung der Säure bei Luftzutritt bildet, schiessen vollkommen ausgebildete Krystalle an.

Von Wasser wird das Jod nur in geringer Menge aufgelöst. Nach Gay-Lussac bedarf 1 Thl. Jod 7000 Thle. Wasser um gelöst zu werden, nach Bosse, bei 15° C., 3800 Thle., nach Wittstein, bei 10 bis 12° C., 5524 Thle. Wasser. Die Lösung, das Jodwasser, ist bräunlich gelb oder gelbbraun. Sie zerstört die Farbe des durch Indigolösung gebläueten Wassers; ein Zusatz von Salzsäure erhöht die bleichende Wirkung nicht, schwächt sie vielmehr (Schönbein; vergl. Seite 663).

Eine krystallinische Verbindung mit Wasser, wie sie Chlor und Brom in der Nähe des Gefrierpunktes geben, bildet das Jod nicht.

Wasser, welches Salze enthält, namentlich Salmiak und salpetersaures Ammon, löst das Jod weit reichlicher, als reines Wasser, und die wässrigen Lösungen von Jodmetallen, z. B. von Jodkalium, so wie von Jodwasserstoffsäure nehmen es in sehr bedeutender Menge zu tiefbraunen Lösungen auf. Auch Alkohol, Weingeist und Aether lösen es reichlich, die weingeistige

[1]) So z. B. wenn sich das *Ferrum jodatum saccharatum* der Apotheken in einem halbgefüllten Glase allmälig zersetzt.

Lösung wird Jodtinctur (*Tinctura Jodi*) genannt. In diesen Lösungen werden aber der Alkohol und Aether allmälig durch das Jod zersetzt, es entsteht Jodwasserstoffsäure. Schüttelt man Jodtinctur, die vor längerer Zeit bereitet ist, mit Kupferfeilspähnen, so nehmen diese das Jod weg, indem Kupferjodür entsteht, und die farblose Flüssigkeit giebt dann schon durch saure Reaction das Vorhandensein von Jodwasserstoffsäure zu erkennen (Herzog).

Höchst ausgezeichnete Lösungsmittel für das Jod sind ferner Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Schwefelkohlenstoff löst das Jod mit höchst intensiver, prächtig violetter Farbe. Die Intensität der Färbung ist so ausserordentlich stark, dass dadurch der Schwefelkohlenstoff zu einem der empfindlichsten Erkennungsmittel des Jods wird. Bei höchst geringen Mengen von Jod ist die Färbung rosenroth. Chloroform löst das Jod zu einer ebenfalls rothen Lösung [1]). Auch von Benzin wird das Jod mit rother Farbe gelöst.

Der chemische Charakter des Jods ist, wie schon mehrfach gesagt, der des Broms und Chlors, aber das Vereinigungsstreben zwischen ihm und anderen Elementen ist im Allgemeinen schwächer. Es verbindet sich direct mit Schwefel, Phosphor, überhaupt mit den nichtmetallischen Elementen, mit welchen Chlor und Brom sich direct vereinigen, selbst mit Wasserstoff in höherer Temperatur, unter Mitwirkung von Platin (siehe Jodwasserstoffsäure). Es vereinigt sich ferner mit den Metallen, giebt damit die Jodmetalle, Jodide (Haloidsalze).

Die Jodide der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle sind farblos wie die entsprechenden Chloride und Bromide und gleichen diesen auch hinsichtlich der Löslichkeit, aber manche Jodide der Erzmetalle sind gefärbt und unlöslich, wenn die entsprechenden Chloride und Bromide ungefärbt und löslich sind. So ist Quecksilberjodid scharlachroth, unlöslich, während Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid farblos und löslich sind. Palladiumjodür ist schwarz, unlöslich, Palladiumchlorür und Palladiumbromür sind braun und löslich. Gleich unlöslich oder schwerlöslich wie die entsprechenden Chloride und Bromide, aber meist gefärbt, sind: Jodsilber (gelb), Jodblei (gelb), Quecksilberjodür (gelbgrün), Kupferjodür (weiss). Die unlöslichen und schwerlöslichen Jodide werden, selbstverständlich, durch Wechselzersetzung erhalten; was die Darstellung der löslichen betrifft, so gilt dafür das über die Darstellung der löslichen Bromide Gesagte (Seite 745); man stellt sie direct durch Zusammenbringen von Metall, Jod und Wasser dar, oder indem man eine so erhaltene Lösung von Eisenjodidjodür durch betreffende Basen zersetzt. Begreiflich ist die Bereitung aus Jodwasserstoffsäure und Basen, oder einem Kohlensäure-Salze nicht ausgeschlossen; aber die Jodwasserstoffsäure ist nicht, wie die Chlorwasserstoffsäure, ein fabrikmässig bereiteter Handelsartikel, während Jod ein solcher ist.

[1]) In der vorigen Auflage sagte ich, das Jod werde von Chloroform mit brauner Farbe gelöst, die Lösung werde aber beim Schütteln mit Wasser roth und ich könnte keine Erklärung dafür geben. Ich kann sie jetzt geben. Chloroform löst das Jod mit brauner Farbe, wenn es Alkohol enthält, das Jod wird dadurch zu einem bequemen Mittel, Alkohol in Chloroform zu erkennen. Man wirft in das Chloroform ein Stück Chlorcalcium, um das Wasser zu binden und setzt dann ein wenig Jod zu. Ist die Lösung roth, so war das Chloroform frei von Alkohol, ist sie braun, enthält es Alkohol.

Die Wirkung des Jods auf Lösungen der alkalischen Basen ist gleich der des Broms auf diese, es entsteht Jodmetall (Jodid) und Jodsäure-Salz: z. B. 6 (KaO, HO) und 6 J geben: 5 KaJ und KaO, JO_5 und 6 HO.

Auch auf Sauerstoffverbindungen, welche höherer Oxydation fähig sind, wirkt das Jod bei Gegenwart von Wasser wie Brom und Chlor wirken, nämlich oxydirend durch Wasserzersetzung, aber weniger energisch als die beiden anderen Halogene. Schweflige Säure wird z. B. dadurch in Schwefelsäure verwandelt (SO_2 und J und 2 HO geben HO, SO_3 und HJ). Arsenige Säure wird zu Arsensäure (AsO_3 und 2 J und 2 HO geben AsO_5 und 2 HJ). Auf Salze, deren Base oder Säure höher oxydirbar ist, wirkt es oxydirend durch Entziehung von Metall. Unterschwefligsäure-Salze werden z. B. durch Jod zu Tetrathionsäure-Salzen [2 (NaO, S_2O_2) und J geben: NaO, S_4O_5 und NaJ]; der Sauerstoff des Natrons geht also an die unterschweflige Säure. Arsenigsaures Natron wird zu arsensaurem Natron [1]. — Weil eben das Vereinigungsstreben zwischen Jod und Wasserstoff weit geringer ist, als zwischen Brom und namentlich Chlor, und Wasserstoff, so ist auch die Wirkung desselben auf wasserstoffhaltige Körper, z. B. auf organische Körper, weit schwächer. Es wirkt nicht so zerstörend auf die letzteren, bleicht z. B. sehr wenig kräftig. Stärkemehl, namentlich gelöstes, dünner Stärkekleister, wird von demselben tief blau gefärbt (Jodstärke).

Abgesehen davon, dass das Jod in ausserordentlicher Menge zur Darstellung von Jodverbindungen, z. B. Jodkalium, verwandt wird, ist seine Verwendung im freien Zustande eine nur geringe. Zur Zeit als Daguerre die Entstehung von Lichtbildern auf jodirten, silberplattirten Kupferplatten gefunden hatte, diente es in bedeutender Menge zur Erzeugung der dünnen Schicht Jodsilber auf den Platten. Jetzt wird es in weingeistiger Lösung, als Jodtinctur, oder durch Jodkalium gelöst, als Arzneimittel und in letzterer Lösung auch für gewisse chemische Zwecke benutzt. Es war Coindet in Genf, der das Jod zuerst als Mittel gegen den Kropf anwandte und es hat sich seitdem gezeigt, dass die Heilmittel und Mineralwässer, welche wegen ihrer Eigenschaft, den Kropf zu heilen, berühmt sind, ihre Wirksamkeit Jodverbindungen verdanken. Es ist also nicht nöthig, das Jod für diesen Zweck im freien Zustande zu benutzen, wo es, wegen seiner heroischen Wirkung, mit grösster Vorsicht in sehr kleinen Dosen gegeben werden muss; man kann Jodkalium nehmen. Es übt eine specifische Wirkung aus, führt nämlich die Resorption der Drüsenanschwellungen herbei. Boussingault hat schlagende Bestätigungen der Wirksamkeit in seinen Berichten über die jodhaltigen Mineralwässer der Anden geliefert und Chatin und Andere schreiben das allgemeine Auftreten des Kropfes in manchen Gegenden dem Mangel an Jod im Wasser und in der Luft zu (Seite 764).

Das Aequivalent, Atomgewicht, des Jods ist von Marignac auf dieselbe Weise ermittelt worden, wie das des Broms, nämlich aus der Zusammensetzung des Jodsilbers, dem man die Formel: AgJ mit Recht geben darf. Danach ist also das Atomgewicht des Jods die Gewichtsmenge Jod, welche mit einem Atom Silber sich verbindet, und man erkennt, dass sein

[1]) Ich will bemerken, dass sich auf diese Weise auch die oxydirende Wirkung des Chlors auf dergleichen Salze erklärt; z. B. 3 (FeO, SO_3) und Cl geben: Fe_2O_3, 3 SO_3 und FeCl (siehe S. 662).

Atomgewicht abhängig ist von dem Atomgewichte des Silbers. Marignac kam zu der Zahl 126,88, für welche man die Zahl 127 zu nehmen pflegt. Gmelin hat die Zahl 126. Dumas [1]) bestätigte die Zahl 127.

Zur Erkennung und Bestimmung des Jods. — Es giebt wenige Körper, für welche wir so charakteristische und empfindliche Erkennungsmittel besitzen, wie für freies Jod, und da man aus den Jodmetallen und der Jodwasserstoffsäure das Jod mit grosser Leichtigkeit frei machen kann, und eben so leicht das Jod anderer Jodverbindungen in diese Verbindungen zu verwandeln im Stande ist, so dienen die Erkennungsmittel für freies Jod auch als Erkennungsmittel für Jod in Verbindungen.

Die kleinsten Mengen freies Jod färben verdünnten Stärkekleister blau, und umgekehrt werden Flüssigkeiten, worin sich freies Jod befindet, durch Stärkekleister blau gefärbt [2]). Schüttelt man eine Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, so lagert sich dieser, mehr oder weniger tief roth gefärbt, unter der Flüssigkeit ab.

Zum Freimachen des Jods für diese Reactionen habe ich schon vor vielen Jahren die rothe rauchende Salpetersäure empfohlen, die durch ihren Gehalt an Untersalpetersäure wirkt, und besonders die salpetrige Schwefelsäure, die Lösung der Krystalle der Bleikammern in Schwefelsäure (S. 577) [3]). Man vermischt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen der Stärkeflüssigkeit und fügt dann vorsichtig, mittelst eines Glasstabes, von der salpetrigen Schwefelsäure hinzu, wo dann, wenn Jod in auf diese Weise erkennbarer Menge vorhanden ist, die blaue Färbung eintritt. Die Reaction ist, nach Fresenius, um so empfindlicher, je kälter die zu prüfende Flüssigkeit ist. Will man mit Schwefelkohlenstoff prüfen, so giebt man die Flüssigkeit in eine Glasröhre, fügt eine Spur der salpetrigen Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, setzt ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt tüchtig. Ist Jod in nachweisbarer Menge vorhanden, so ist der sich ablagernde Tropfen Schwefelkohlenstoff roth oder röthlich gefärbt. Schwache Färbung lässt sich sowohl bei der Stärkereaction als auch bei der Schwefelkohlenstoffreaction dadurch erkennen, dass man hinter die Flüssigkeit vollkommen weisses Papier hält. Unerlässlich ist es für beide Reactionen, dass die Flüssigkeit nach Zusatz der salpetrigen Schwefelsäure schwach sauer werde, oder man muss vor dem Zugeben der salpetrigen

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. CV, S. 91; Bd. CXIII, S. 27.

[2]) Es giebt recht viele Vorschriften zur Bereitung eines für die Prüfung auf Jod geeigneten, haltbaren Stärkepräparats. Kocht man Stärkemehl, beiläufig gesagt, stets Kartoffelstärkemehl, mit etwa dem 100fachen Gewichte Wasser einige Zeit und filtrirt man, so enthält das Filtrat lösliche Stärke und ist vortrefflich für den Zweck geeignet, aber nicht haltbar. Löst man Kochsalz in demselben bis zur Sättigung, oder Chlorzink, so wird es haltbar (Mohr). Darf die Stärkeflüssigkeit sauer sein, so setzt man beim Kochen der Stärke mit Wasser einen Tropfen Schwefelsäure zu, kocht dann aber nur einmal auf. Béchamp kocht Stärke bis zur Verflüssigung mit Wasser dem $^1/_{10}$ der Stärke concentrirte Kalilauge zugegeben ist, übersättigt die Lösung mit Essigsäure, fällt die gelöste Stärkesubstanz durch Alkohol, wäscht sie mit schwachem Weingeist aus, dann mit Weingeist, der durch Schwefelsäure sauer gemacht ist, dann wieder mit reinem starken Weingeist und löst sie dann in heissem Wasser.

[3]) Man erhält die Lösung entweder durch Einleiten von salpetrigen Dämpfen in concentrirte Schwefelsäure (Seite 315), oder durch Einleiten von Stickstoffoxydgas in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und stark rother rauchender Salpetersäure.

Schwefelsäure etwa vorhandene alkalische Reaction durch Schwefelsäure beseitigen.

Anstatt der salpetrigen Schwefelsäure sind auch salpetrigsaures Kali oder salpetrigsaures Bleioxyd (Béchamp) in Vorschlag gebracht worden, um das Jod frei zu machen; die Flüssigkeit muss dann vorher angesäuert werden. Ich habe dieselbe nicht besser wirkend gefunden. — Liebig hat jodsaures Kali empfohlen, ebenfalls für angesäuerte Lösungen. Die Säure macht dann aus dem jodsauren Kali Jodsäure frei, aus vorhandenen Jodiden Jodwasserstoffsäure, und beide Säuren zersetzen sich unter Freiwerden von Jod (JO_5 und 5 H J geben 5 HO und 6 J). Es wird also bei Anwendung des jodsauren Kalis die Menge des reagirenden Jods vergrössert. Jedenfalls muss man sich überzeugen, dass dem jodsauren Kali nicht Jodkalium anhängt, dass es also, für sich allein auf angegebene Weise geprüft, nicht Jodreaction giebt; eben so muss man sicher sein, dass nicht Substanzen vorhanden sind, welche jodsaures Kali in Jodkalium verwandeln. Nach Knop soll bromsaures Kali noch geeigneter sein als jodsaures Kali. — Auch Eisenchloridlösung ist, namentlich von Hempel, vorgeschlagen worden.

Früher wurde für die Prüfung auf Jod, zum Freimachen desselben, stets Chlorwasser benutzt. Dies geschieht mit Recht jetzt nicht mehr, es hat keinen Vorzug vor den vorhin angeführten Mitteln, wohl aber den sehr bedeutenden Nachtheil, dass der geringste Ueberschuss davon die Reaction vernichtet, in Folge der Bildung von Chlorjod. Ausserdem wird durch Chlor aus etwa vorhandenen Bromiden (Brommetallen und Bromwasserstoffsäure) auch Brom frei gemacht, was ebenfalls störend wirkt. Salpetrige Schwefelsäure, salpetrige Säure und Eisenchlorid wirken nicht zersetzend auf Bromide, geben also das Jod mit Sicherheit zu erkennen, auch wenn Bromid vorhanden ist. Es ist bei Brom gesagt worden, dass man in einer Lösung, worin Bromide und Jodide gleichzeitig vorkommen, die letzteren durch salpetrige Schwefelsäure zersetzen könne und das freie Jod durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen vermöchte, und dass man dann durch Chlorwasser das Brom in Freiheit zu setzen habe, um durch Schütteln mit Aether oder Schwefelkohlenstoff nun die Bromreaction zu erhalten [1]).

[1]) Die Angaben über die Empfindlichkeit der Erkennungsmittel (Reagentien) für Jod weichen sehr von einander ab. Während z. B. an dem einen Orte gesagt wird, dass die blaue Färbung der Jodstärke in einer Flüssigkeit noch bei $^1/_{50000}$ Gehalt an Jod deutlich sichtbar sei (Chem. Wörterb. Artikel Jodstärke), findet man an einem anderen Orte die Gränze der Erkennbarkeit bei $^1/_{100000000}$, sage bei ein Hundert Millionstel gestellt!!! (Pharm. Centralbl. 1851. S. 694). Dazwischen liegende Zahlen, z. B. $^1/_{500000}$ oder $^1/_{1000000}$ finden sich natürlich ebenfalls häufig. Ich habe vor Jahren, um zu einem eigenen Urtheile zu kommen, zahlreiche Versuche über die Erkennung des Jods angestellt, ohne aber ans Ende gelangen zu können. In einer Lösung, welche eine, $^1/_{300000}$ Jod entsprechende Menge von Jodkalium enthielt, liess sich durch Stärkelösung und salpetrige Schwefelsäure (diese gab, wie oben angeführt, stets bessere Resultate als die übrigen Mittel zum Freimachen des Jods) das Jod noch mit Sicherheit erkennen, wenn nicht zu wenig von der Lösung genommen wurde, die Schicht derselben also nicht zu dünn war. Die Färbung war nicht blau, sondern röthlich. $^1/_{400000}$ Jod auf diese Weise zu erkennen, war unmöglich. — Eine Lösung, welche ein Millionstel Jod als Jodkalium enthielt, gab mit Schwefelkohlenstoff völlig deutliche Reaction auf Jod, wenn 2 bis 3 CC., also Grammen der Lösung zur Prüfung genommen wurden. Dies war noch nicht die Grenze der Er-

Es giebt auch sehr charakteristische und empfindliche Fällungsmittel für das Jod der löslichen Jodide (Jodmetalle und Jodwasserstoffsäure), nämlich die Metallsalze, deren Metalle mit Jod unlösliche Jodide geben. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in Lösungen der Jodmetalle einen käsigen, dem Chlorsilber gleichenden, aber hellgelben Niederschlag von Jodsilber hervor, der wie das Chlorsilber unlöslich ist in Salpetersäure, der aber auch von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst wird, sich dadurch vom Chlorsilber unterscheidet und selbst dadurch von diesem zu trennen ist. — Bleisalzlösungen fällen aus den Lösungen gelbes Jodblei, das sich aus der heissen Flüssigkeit in prächtig goldglänzenden dünnen Täfelchen ausscheidet. — Quecksilberchloridlösung bringt darin einen anfangs gelben, bald aber prächtig scharlachroth werdenden Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, das sich im Uebermaasse sowohl des Jodids als auch des Chlorids löst. — Eine gemischte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol erzeugt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür (Seite 768). — Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul

kennbarkeit. Hiernach erscheint der Schwefelkohlenstoff als ein weit empfehlenswertheres Reagens auf Jod als die Stärkeflüssigkeit. Dem ist aber nur bedingt so. Man bedarf für den Versuch mit Schwefelkohlenstoff ein gewisses grösseres Volumen Flüssigkeit; wird dieses Volumen eingedampft, so concentrirt sich der Jodgehalt und im Rückstand kann man dann auch durch Stärke das Jod erkennen. Als ich z. B. 3 CC. der Lösung, welche ein Millionstel Jod enthielt, zuletzt unter Zusatz von einem kleinen Tropfen Stärkelösung, in einem kleinen Porzellanschälchen eindampfte, bis nur noch ein feuchter Anflug auf dem Schälchen blieb, so erschien in diesem unverkennbar eine blaue Färbung, wenn ich mittelst eines sehr dünnen Stäbchens eine Spur salpetriger Schwefelsäure dazu brachte. Durch das Verdampfen waren vielleicht die 3000 Milligramm Lösung auf 3 oder 5 Milligramm reducirt und in diesem Verhältnisse der Jodgehalt concentrirt worden. Das Eintrocknen der Lösung auf Papier hat mir niemals ein sicheres Resultat ergeben. Man erkennt, dass dasjenige Reagens das empfehlenswertheste ist, welches die geringste Menge eines Körpers in dem kleinsten Volumen nachweist. Das Reagens muss nach Umständen gewählt werden, es kann Fälle geben, wo der Schwefelkohlenstoff brauchbarer ist als das Stärkemehl, und umgekehrt. Seit jener Zeit sind von Anderen Versuche über die Empfindlichkeit der Jodreactionen angestellt worden und namentlich auch über den schwächenden Einfluss, welchen manche Umstände und Körper auf die Stärke-Jodreaction ausüben. (Fresenius Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 184; Hempel, ebend. Bd. CVII, S. 162; Béchamp, Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 67; Schönbein, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementband II., S. 211. Auch Knop, Chem. Centralblatt 1856. S. 497; Stein, ebend. 1858. S. 577. Auch Guichard, ebend. 1863. S. 844). Als ich die ausserordentliche Empfindlichkeit des Schwefelkohlenstoffs als Reagens auf Jod erkannt hatte, prüfte ich die Mutterlauge des Meerwassers, von welcher ich Seite 744 in der Anmerkung geredet habe, auf Jod, und siehe da, ich erhielt sofort die charakteristische Reaction. Diese erschien mir denn doch aber so stark, dass nach derselben, wie ich bei früheren Versuchen erfahren, auch Stärkemehl reagiren musste. So war es auch; die Mutterlauge liess jetzt mit Stärkelösung das Jod mit der grössten Deutlichkeit erkennen, ohngeachtet ich vor 8 oder 10 Jahren keine Spur Jod in derselben dadurch auffinden konnte. Die Mutterlauge war in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase in dem Präparatenschranke zwischen den Brom- und Jod-Präparaten und Gläsern mit Jod aufbewahrt worden und war so also jodhaltig geworden, indem der nicht dicht schliessende Stöpsel bei eintretenden Temperaturveränderungen Luftwechsel gestattete. Dass sie sich in einer jodhaltigen Atmosphäre befunden hatte, zeigten die durch den Joddampf violett gefärbten Papierschilder. Die Mutterlauge in einer anderen, mit einem Korke verschlossenen Flasche, die neben jener gestanden, zeigte höchst zweifelhafte Spuren von Jod. Wiederum ein Beispiel, wie es die Natur immer darauf anlegt, uns irre zu leiten!

geben, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung der Jodidlösung, einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür.

Die quantitative Bestimmung des Jods in Jodiden geschieht gewöhnlich durch Fällen der Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd. Man operirt dabei genau so wie bei der Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd (Seite 671). 100 Jodsilber enthalten 54,04 Jod. Unlösliche Jodide zersetzt man zuvor durch Behandeln mit Alkalien, Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, je nachdem, um lösliche Jodide daraus zu erhalten. Freies Jod lässt sich durch Digestion mit einer Lösung von schwefligsaurem Ammon leicht in Jodwasserstoffsäure verwandeln (AmO, SO_2 und J und HO geben: AmO, SO_3 und HJ). Dem Niederschlage (Jodsilber) etwa beigemengtes schwefligsaures Silberoxyd, das schwerlöslich ist, wird durch Digestion des Niederschlags mit salpetersäurehaltigem Wasser entfernt (O. Hesse).

Auch durch salpetersaures Palladiumoxydul kann das Jod aus Jodiden gefällt werden; der Niederschlag, Palladiumjodür, enthält in 100: 70,5 Jod. Beim Glühen hinterlässt er Palladium (29,5 Proc.), aus dessen Menge sich die Menge des Jods ebenfalls und sicher berechnen lässt.

Freies Jod, durch Jodkalium in Lösung gebracht, ist sehr genau maassanalytisch zu bestimmen. Die bequemste derartige Bestimmungsweise gründet sich darauf, dass unterschwefligsaures Natron und Jod sich zu Jodnatrium und tetrathionsaurem Natron umsetzen: 2 (NaO, S_2O_2) und J geben: NaJ und NaO, S_4O_5 (Seite 596). Das Ende der Umsetzung giebt sich durch Farbloswerden der Jodlösung zu erkennen, wenn man dieser nach und nach die Lösung des unterschwefligsauren Natrons zusetzt, kann aber auch durch Entfärbung der blauen Jodstärke erkannt werden. Mischt man nämlich der Jodlösung, nachdem sie durch das Unterschwefligsäure-Salz bis zur hellgelben Färbung entfärbt ist, etwas Stärkelösung zu, so färbt sie sich blau und diese Färbung verschwindet, sobald der letzte erforderliche Tropfen der Salzlösung zugegeben ist.

Man ersieht aus der obigen Zersetzungs-Gleichung, dass 2 Aeq. des Unterschwefligsäure-Salzes 1 Aeq. Jod in Jodnatrium verwandeln. Das krystallisirte unterschwefligsaure Natron ist: $NaO, S_2O_2 + 5$ aq., sein Aequivalent also 124. 248 Grm. des Salzes (2 Aeq. in Grm.) verwandeln daher 127 Grm. Jod (1 Aeq. in Grm.) in Jodnatrium. Bereitet man sich eine Zweizehntel-Lösung des Salzes, löst man 24,8 Grm. desselben zu 1 Liter, und macht man sich Zehntel-Jodlösung aus 12,7 Grm. reinem umsublimirten Jod [1]) und 18 Grm. Jodkalium zu 1 Liter, so werden, vorausgesetzt, dass das unterschwefligsaure Natron vollkommen rein war, gleiche Volumina, z. B. je 10 oder 20 CC., der beiden Lösungen sich in angegebener Weise vollständig zersetzen. Dies ist die Controle des richtigen Titers der Lösungen; sollte das Resultat ein anderes sein, so muss man die Lösung des unterschwefligsauren Natrons nach demselben corrigiren, ihr etwas concentrirte Salzlösung oder Wasser zugeben, bis das Resultat das angegebene ist. Es wird dabei begreiflich angenommen, dass das Jod vollkommen rein und trocken war und dass man richtig und sorgfältig von demselben

[1]) Das Jod in grösseren Platten lässt sich, nach Mohr, selbst in einem offenen Uhrglase genau abwägen, man muss es dann aber begreiflich sogleich in die Literflasche schütten und lösen, auch das Uhrglas abspritzen.

abgewogen hat [1]). Jedes CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons, welches zu einer Jodverbindung verbraucht wird, zeigt 0,0127 Grm. Jod an. Es steht nichts entgegen beide Lösungen, denn auch die Jodlösung dient häufig bei maassanalytischen Versuchen (Seite 520 und 619), zehnfach zu verdünnen, 100 CC. derselben zu 1 Liter, um grössere Genauigkeit bei den Versuchen zu erreichen. Recht zweckmässig ist es bei der Jodbestimmung, die Lösung des unterschwefligsauren Natrons bis zur vollständigen Entfärbung und ein wenig darüber einfliessen zu lassen, dann Stärkelösung zuzugeben und nun bis zum Auftreten der blauen Färbung den Ueberschuss durch Jodlösung zurück zu titriren.

Es versteht sich von selbst, dass man den Wirkungswerth jeder Lösung von unterschwefligsaurem Natron, das heisst der Lösungen von unbestimmtem Gehalte, mittelst einer gewogenen Menge reinen Jods erfahren kann. Man löst z. B. 12,2 bis 12,3 Grm. reines trocknes unterschwefligsaures Natron in Wasser bis zu etwa 1200 CC. Man erhitzt ferner etwa 0,5 Grm. Jod in einem Uhrglase auf einem Eisenbleche, bis zum Auftreten der rothen Joddämpfe, bedeckt das Glas mit einem anderen Uhrglase und lässt das Jod in dies sublimiren. Nach erfolgter Sublimation nimmt man das letztere Glas ab, schwenkt es in der Luft, um Joddampf zu entfernen, bedeckt es mit einem dritten gut passenden Uhrglase und wägt. Durch Abziehen der vorher ermittelten Tara der beiden Gläser erfährt man die Menge des Jods. Man bringt dann beide Gläser in ein Becherglas, worin sich eine zum Lösen des Jods ausreichende Menge Jodkaliumlösung befindet und lässt hierauf zu der Lösung so lange von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons aus der Quetschhahn-Bürette zufliessen, bis das Jod vollständig in Jodnatrium übergeführt ist, was auf beschriebene Weise mittelst Stärkelösung zu ersehen ist. Angenommen, es seien 0,15 Grm. Jod angewandt worden und man habe 30 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht, so entspricht 1 CC. dieser Lösung $\frac{0,15}{30}$ $= 0,005$ Grm. Jod.

Mit Hülfe einer so erhaltenen Lösung des unterschwefligsauren Natrons von bestimmtem Wirkungswerthe ist man nun begreiflich auch im Stande, den Jodgehalt jeder Jodlösung, also deren Wirkungswerth für maassanalytische Versuche zu finden. Es ist dann immer gut, die Jodlösung so zu corrigiren, zu stellen, dass ihr Wirkungswerth dem der Lösung des unterschwefligsauren Natrons bei gleichem Volumen gleich ist; namentlich für das Zurücktitriren gewährt dies grosse Bequemlichkeit.

Während Fresenius sagt, dass für die Jodlösung die Quetschhahn-Bürette anwendbar sei, meinen Andere, dass die Lösung auf Kautschuk wirke, dass man für dieselbe also eine Ausguss-Bürette nehmen müsse. Ausser der Seite 264 Fig. 73 abgebildeten Bürette ist dazu die in Fig. 183 abgebildete Bürette sehr geeignet und besonders auch die Fig. 184 abgebildete sogenannte Blasebürette. Bei dem Ausgiessen aus der ersteren wird der Tubulus, durch welchen die Füllung geschieht, leicht mit dem Finger geschlossen; man kann dann nach Belieben fliessen oder tröpfeln

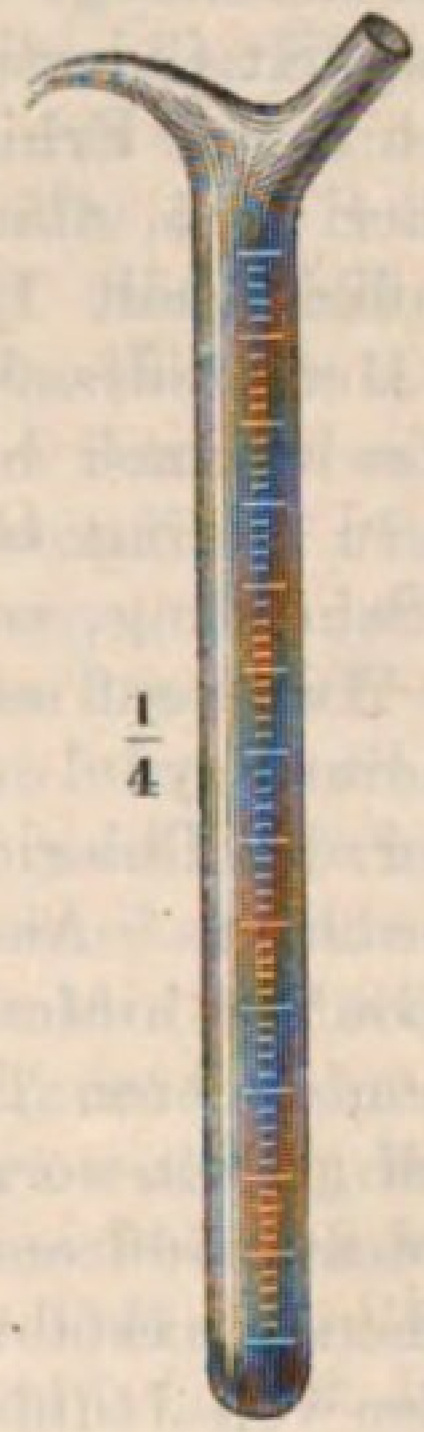
[1]) Das zum Lösen des Jods dienende Jodkalium muss frei sein von jodsaurem Kali, eine verdünnte Lösung desselben darf sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht gelb färben, es ist sonst ganz unbrauchbar.

lassen. Das Ausfliessen oder Auströpfeln aus der zweit genannten Bürette wird durch Druck auf die Kautschukkugel bewerkstelligt, wobei man die

Fig. 184.



Fig. 183.



kleine Oeffnung der Kugel, durch welche die Luft eindringt, mit dem Finger zuhält.

Die volumetrische Bestimmung des Jods ist für die Maassanalyse von höchster Bedeutung, denn, abgesehen davon, dass man durch dieselbe auch das Jod der Jodide bestimmen kann, wenn diese beim Erhitzen mit Schwefelsäure u. Braunstein, oder beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung, das Jod ausgeben, welches man dann in einer Lösung von Jodkalium condensirt, dient dieselbe zur Bestimmung des Chlors, der unterchlorigen Säure, des Broms und der Sauerstoffverbindungen, welche beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor liefern. Mischt man z. B. Chlorwasser mit Jodkaliumlösung, so wird aus dem Jodkalium durch das Chlor eine äquivalente Menge von Jod frei, die durch Titriren bestimmt wird (Seite 670 und bei Chlorkalk).

Da in den jodhaltigen Wässern und Flüssigkeiten (z. B. Auszügen aus Aschen) die Jodide stets von einer sehr überwiegenden Menge von Chloriden und häufig auch von Bromiden begleitet sind, so kommt die Scheidung des Jods von Chlor und Brom oft vor. Zur Scheidung des Jods von Chlor reicht es oft aus, beide Halogene gemeinschaftlich durch salpetersaures Silberoxyd zu fällen und den Niederschlag von Chlorsilber und Jodsilber mit Ammoniakflüssigkeit zu digeriren, worin sich das Chlorsilber löst, das Jodsilber nicht. Aus der verdünnten ammoniakalischen Lösung fällt dann das Chlorsilber nieder, beim Ansäuern derselben mit Salpetersäure. Durch unvollständige Fällung mittelst der Silbersalzlösung lässt sich die Menge des Jodsilbers im Niederschlage relativ erhöhen (S. 751), oder man verdampft die zu prüfende Lösung, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, und behandelt den Salzrückstand mit Alkohol, welcher einen grossen Theil der Chloride zurücklässt. H. Rose macht die durch die Silberlösung zu fällende Flüssigkeit ammoniakalisch und fällt aus ihr Jodsilber durch salpetersaures Silberoxyd; Fuchs durch eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber. Für die quantitative Bestimmung kann man aus einem Theil der Flüssigkeit Jod und Chlor gemeinschaftlich durch Silber-

lösung fällen, in einem anderen, grösseren Theile die daraus zu erhaltende Menge Jodsilber bestimmen und dessen Gewicht, auf die Menge des ersteren Theils der Flüssigkeit berechnet, von dem Gewichte des aus Chlorsilber und Jodsilber bestehenden Niederschlags abziehen.

Hat man aus einer Flüssigkeit Chlorsilber und Jodsilber gemeinschaftlich gefällt, so kann man auch durch Erhitzen des Niederschlags in Chlorgas, wodurch er zu Chlorsilber wird, die Menge des Jods erfahren. Die Differenz im Gewichte multiplicirt mit 1,388 giebt die Menge des Jods, multiplicirt mit 2,567 die Menge des Jodsilbers in dem Niederschlage (siehe Brom, Seite 749). Es ist auch hier erforderlich, dass die Menge des Jodsilbers relativ nicht zu gering sei. Ich möchte rathen, das, bei dem vorigen Verfahren der Scheidung, von Ammoniakflüssigkeit ungelöst gelassene Jodsilber, auf diese Weise auf seine Reinheit zu prüfen [1]).

Da salpetersaures Palladiumoxydul das Jod aus Jodiden sehr vollständig fällt, ohne auf Chlor der Chloride zu wirken, so empfiehlt sich dieser Weg der Scheidung besonders. Aus der Menge des Palladiums, das der Niederschlag nach dem Glühen hinterlässt, berechnet man die Menge des Jods. Hat man aus einem anderen Theile der Flüssigkeit Chlorsilber und Jodsilber gemeinschaftlich gefällt, so zieht man von dem Gewichte des Niederschlags das dem gefundenen Jod entsprechende Gewicht Jodsilber ab, um das Gewicht des Chlorsilbers zu erfahren.

Wenn sehr kleine Mengen von Jodiden neben Chloriden vorkommen, so dürfte es am gerathensten sein, das Jod durch salpetrige Schwefelsäure frei zu machen, es dann durch wiederholtes Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff in diesen zu lösen und in der Lösung zu bestimmen. Man bringt dazu den jodhaltigen Schwefelkohlenstoff mit Wasser in ein Stöpselglas und titrirt das Jod mit einer sehr verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron unter sehr tüchtigem Schütteln. Die Färbung des Schwefelkohlenstoffs verschwindet allmälig und der Process ist beendet, sobald Entfärbung eintritt. Oder man setzt zu dem, in dem Stöpselglase mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoffe, tropfenweis verdünntes Chlorwasser unter tüchtigem Umschütteln bis zur Entfärbung. Alles Jod ist dann in Chlorjod: JCl_5 verwandelt. Man trennt die Lösung von dem Schwefelkohlenstoff, fügt eine hinreichende Menge von Jodkalium hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron. $^1/_6$ des so gefundenen Jods war ursprünglich vorhanden (Fresenius).

Ueber die Scheidung und quantitative Bestimmung des Jods von Brom, wenn beide gemeinschaftlich als Jodide und Bromide vorkommen, ist dem im Vorstehenden Gesagten nur wenig hinzuzufügen. Die Trennung des Bromsilbers von Jodsilber durch Ammoniakflüssigkeit ist nicht möglich. Man fällt das Jod als Palladiumjodür und verfährt wie oben bei der Scheidung des Jods vom Chlor gesagt wurde. Oder man fällt Brom und Jod gemeinschaftlich durch Silberlösung und verwandelt den Niederschlag durch Erhitzen in Bromdampf in Bromsilber. Die Differenz multiplicirt mit 2,707 giebt die Menge des Jods, multiplicirt mit 1,707 die Menge des

[1]) Ich fürchte nämlich für die Genauigkeit der Scheidung des Chlorsilbers vom Jodsilber durch Ammoniakflüssigkeit mehr von dem Ungelöstbleiben eines Antheils Chlorsilbers, als von dem Gelöstwerden eines Theils Jodsilber. Einige rechnen für die Löslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak dem Jodsilber $^1/_{2500}$ des angewandten Ammoniaks hinzu (Ammoniakflüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht).

Broms. Oder man beseitigt das Jod durch salpetrige Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff und fällt das Brom aus der über dem Schwefelkohlenstoffe stehenden Flüssigkeit durch Silberlösung. Das Jod kann dann im Schwefelkohlenstoff bestimmt werden, oder man fällt aus einer besonderen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit Jodsilber und Bromsilber gemeinschaftlich und zieht das Gewicht des Bromsilbers davon ab.

Das Verfahren, wenn Salze aller drei Halogene vorkommen, folgt nun ebenfalls aus dem Vorhergehenden. Man fällt das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul, entfernt aus dem Filtrate das Palladium durch Schwefelwasserstoff, und fällt, nachdem der Schwefelwasserstoff zersetzt worden, gemeinschaftlich Bromsilber und Chlorsilber. In diesem Niederschlage wird die Menge des Broms wie oben angegeben gefunden. Man kann auch die fractionirte Fällung anwenden, um bromreicheren Niederschlag zu erhalten. In diesem Falle werden aus einem besonderen Theile der Salzlösung Bromsilber, Jodsilber und Chlorsilber gemeinschaftlich gefällt und das Gewicht des Jodsilbers und Bromsilbers wird in Abzug gebracht. — Oder man nimmt das Jod durch Schwefelkohlenstoff weg, nachdem es frei gemacht, und fällt aus der Flüssigkeit Brom und Chlor wie oben.

Es ist schon Seite 750 gesagt worden, dass frisch gefälltes Chlorsilber durch Bromkaliumlösung in Bromsilber verwandelt werde, eben so wird frisch gefälltes Bromsilber durch Jodkaliumlösung in Jodsilber verwandelt. Auf dies Verhalten gründet Field[1]) ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der drei Halogene. Man bringt drei gleiche Mengen der zu untersuchenden Lösung in Stöpselflaschen und fällt die Halogene vollständig durch Silberlösung. Nachdem die Flüssigkeiten durch starkes Schütteln klar geworden sind, wäscht man die Niederschläge mit heissem Wasser aus. Der eine Niederschlag wird getrocknet und gewogen, sein Gewicht ist die Summe des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers. Der zweite Niederschlag wird mit Bromkaliumlösung, der dritte mit Jodkaliumlösung 10 Stunden lang digerirt, wobei zu beachten, dass die Lösungen verdünnt und nicht in zu grossem Ueberschusse angewandt werden und dass die Digestion kalt stattfinde. Der zweite Niederschlag, ausgewaschen und gewogen, ist ein Gemenge von Bromsilber und Jodsilber, der dritte Niederschlag ist Jodsilber.

Aus dem Gewichtsunterschiede zwischen dem ersten und zweiten Niederschlage, er mag d heissen, berechnet sich nun die Menge des Chlorsilbers (x) in dem ersten Niederschlage nach der Formel:

$$(\mathrm{Br} - \mathrm{Cl}) : \mathrm{AgCl} = d : x; \text{ also } 44{,}5 : 143{,}5 = d : x.$$

Aus dem Gewichtsunterschiede zwischen dem zweiten und dritten Niederschlage, er mag d' heissen, berechnet sich die Menge des Bromsilbers (y) in dem Niederschlage nach der Formel:

$$(\mathrm{J} - \mathrm{Br}) : \mathrm{AgBr} = d' : y; \text{ also } 47 : 188 = d' : y.$$

Zieht man nun das Gewicht des Bromsilbers von dem Gewichte des zweiten Niederschlags ab, so erhält man als Rest den Gehalt an Jodsilber im ersten Niederschlage, und zieht man die Summe des so im ersten Niederschlage gefundenen Chlorsilbers und Jodsilbers von dem Gewichte dieses

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 404.

Niederschlags ab, so erfährt man die Menge des Bromsilbers in demselben. Bei einem Versuche wog der erste Niederschlag: 27,19 Grm., der zweite: 30,87 Grm., der dritte: 36,83 Grm. Die Differenz d war also: 3,68, die Differenz d' 5,96. Die Rechnung also:

$$44{,}5 : 143{,}5 = 3{,}68 : x;\ x = 11{,}86 \text{ Grm. Chlorsilber;}$$
$$47 : 188 = 5{,}96 : y;\ y = 23{,}84 \text{ Grm. Bromsilber.}$$

Die 23,84 Grm. (Bromsilber) von 30,87 Grm. (dem zweiten Niederschlage) abgezogen ergeben: 7,03 Grm. für Jodsilber. 11,86 Grm. (Chlorsilber) + 7,03 Grm. (Jodsilber), also 18,89 Grm., abgezogen von 27,19 Grm. (erster Niederschlag) lassen 8,3 Grm. für Bromsilber.

Verbindungen des Jods.

Für die Verbindungen des Jods mit den vorhergehenden Elementen gilt, was für die Verbindungen des Broms gesagt ist; sie entsprechen im Allgemeinen den betreffenden Chlorverbindungen, aber nicht für jede von diesen ist schon die Jodverbindung erhalten worden.

Verbindung mit Wasserstoff.

Mit Wasserstoff bildet das Jod die Jodwasserstoffsäure: HJ, das vollkommene Analogon der Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Sind schon in der Bromwasserstoffsäure die beiden Elemente weniger fest aneinander gebunden als in der Chlorwasserstoffsäure, von der Jodwasserstoffsäure ist dies noch weit mehr zu sagen; sie gehört zu den sehr leicht zersetzbaren Verbindungen. Die Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure kann als Wasserstoffsuperjodid betrachtet werden.

Jodwasserstoffsäure. — Formel: HJ ($^vH_2{}^vJ_2$) — Atomgewicht, Aequivalent: 128 oder 1598,5. — In 100: Wasserstoff 0,78, Jod 99,21.

Die Jodwasserstoffsäure ist, wie Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, ein farbloses saures Gas, das an der Luft starke Nebel bildet und von Wasser in ausserordentlicher Menge aufgenommen wird.

Jod und Wasserstoff verbinden sich unter gewöhnlichen Umständen nicht direct, aber nach Corenwinder erfolgt die chemische Vereinigung, wenn man über Platinschwamm, der auf 300 bis 400° C. erhitzt ist, Wasserstoffgas mit Joddampf gemengt leitet.

Jodwasserstoffsäuregas kann eben so wenig wie Bromwasserstoffsäuregas auf dem Wege erhalten werden, welcher zur Bereitung von Chlorwasserstoffsäuregas dient, nämlich durch Einwirkung von concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure auf Jodnatrium oder Jodkalium. Es zeigt sich nämlich in noch höherem Grade als bei der Bromwasserstoffsäure die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure: HJ und HO, SO_3 geben: 2 HO und J und SO_2, es wird der Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure durch Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser oxydirt. Die Zersetzung geht sogar noch weiter, denn es tritt auch Schwefelwasserstoff auf.

Uebergiesst man Jodkalium mit concentrirter Schwefelsäure, so wird das Gemisch tiefbraun von Jod.

Im Allgemeinen dienen zur Bereitung des Jodwasserstoffsäuregases alle die Wege, welche zur Bereitung von Bromwasserstoffsäuregas eingeschlagen werden (Seite 753), so die Zersetzung des Jodphosphors durch Wasser und die Einwirkung des Jods auf Schwefligsäure- und Unterschwefligsäure-Salze. Ist zwar die Einwirkung zwischen Jod und gewöhnlichem Phosphor nicht so heftig wie die zwischen Brom und diesem, so erscheint es doch auch hier zweckmässiger, die rothe Modification des Phosphors anzuwenden. Man bedeckt rothen Phosphor in einem Gasentwickelungsgefässe, oder in einer tubulirten Retorte, in deren Hals ein Gasleitungsrohr befestigt ist, mit einer dünnen Schicht Wasser, schüttet Jod hinzu (auf 1 Thl. Phosphor etwa 10 Thle. Jod) und erwärmt gelinde, wo dann Jodwasserstoffsäuregas in regelmässigem Strome sich entwickelt. Der chemische Process ist bei Bromwasserstoffsäure erläutert, es entsteht Jodphosphor: PJ_3, und dieser zersetzt sich mit Wasser zu Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure:

$$PJ_3 \text{ und } 3\,HO \text{ geben: } PO_3 \text{ und } 3\,HJ.$$

Rieckher[1]) bringt 32 Grm. Schwefelkohlenstoff in eine ohngefähr 8 bis 9 Zoll lange, unten zugeschmolzene Glasröhre, löst in diesem 4 Grm. Phosphor (gewöhnlichen), setzt 32 Grm. Jod hinzu, befestigt in der Mündung der Röhre ein Gasleitungsrohr und destillirt dann zunächst im Wasserbade den Schwefelkohlenstoff ab. Es bleibt zinnoberrother krystallinischer Jodphosphor zurück. Nachdem dieser erkaltet ist, öffnet man die Röhre, schiebt einen lockeren Asbestpfropfen in dieselbe, spritzt mit der Spritzflasche etwas Wasser ein und setzt das Gasleitungsrohr wieder auf. Die Gasentwickelung beginnt sobald das Wasser mit dem Jodphosphor in Berührung kommt; schliesslich wird sehr mässig erwärmt.

Millon erwärmt 14 Thle. Jodkalium, 20 Thle. Jod und 1 Thl. Phosphor mit etwas Wasser in einer Gasentwickelungsflasche; Roscoe fand besser $1\frac{1}{2}$ Thle. Phosphor zu nehmen.

Nach Mène verreibt man $4\frac{1}{2}$ Thle. schwefligsaures Natron mit 3 Thln. Jod und 1 Thl. Wasser und erwärmt das Gemenge in einem Gasentwickelungsgefässe; nach Gladstone lässt man in gleicher Weise 5 Thle. feuchtes unterschwefligsaures Natron und 4 Thle. Jod auf einander wirken (Seite 753).

Da das Jodwasserstoffsäuregas vom Wasser in grosser Menge absorbirt wird, so kann es nicht über Wasser aufgefangen werden. Es lässt sich aber auch nicht über Quecksilber auffangen, weil es von diesem zersetzt wird; es entsteht Jodquecksilber und der Wasserstoff wird frei. Man muss also das Gas durch ein hinreichend langes Gasleitungsrohr auf den Boden der trocknen Flasche leiten, in die es gebracht werden soll; es verdrängt dann aus dieser allmälig die Luft.

Wie gesagt ist das Jodwasserstoffsäuregas farblos. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas, bildet wie dies starke Nebel und reagirt sehr sauer. Sein specif. Gewicht ist 4,43 gefunden worden, berechnet ist es 4,418; 1 Liter wiegt nahezu 5,72 Grm. Es gehört zu den ziemlich leicht verdichtbaren Gasen; bei — 17,8° C. ist die Tension des verflüssigten

[1]) Chem. Centralbl. 1863, S. 207.

Gases 2 Atmosphären, bei 0° C. 4 Atmosphären, bei 15,5° C. 5,8 Atmosphären. Bei — 51° C. erstarrt das verflüssigte Gas zu einer eisähnlichen Masse (Faraday[1]).

Metalle zersetzen das Gas, es entstehen Jodmetalle unter Freiwerden von Wasserstoffgas, dessen Volumen die Hälfte vom Volumen des Jodwasserstoffsäuregases beträgt. Auch der Sauerstoff der Luft zersetzt das Gas, es entsteht Wasser und Jod wird abgeschieden. Von dem weiteren chemischen Verhalten der Säure wird unten die Rede sein.

Ueber die Löslichkeit des Jodwasserstoffsäuregases in Wasser sind genaue Angaben nicht vorhanden, es wird sicher wohl von Wasser mindestens ebenso reichlich aufgenommen, als Chlorwasserstoffsäuregas. Die wässrige Lösung des Gases, die flüssige Jodwasserstoffsäure kann begreiflich durch Einleiten des Gases in kaltes Wasser, unter gehöriger Abkühlung, erhalten werden, oder dadurch, dass man die Materialien zur Entwickelung des Gases mit einer grösseren Menge von Wasser in eine Retorte bringt und dann destillirt, wo wässrige flüssige Säure übergeht.

Bei der Bereitung mittelst Phosphor ist es nicht nöthig, die rothe Modification anzuwenden. Man wiegt 1 Thl. gewöhnlichen Phosphor und 16 Thle. Jod ab; bringt den Phosphor in 24 Thle. Wasser, das auf 60 bis 70° C. erwärmt ist und setzt von dem Jod etwa 2 Thle. hinzu. Die entstandene, verdünnte farblose Lösung von Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure, giesst man von dem Phosphor ab und giesst sie auf das übrige Jod, von welchem sich eine gewisse Menge löst. Die braune Lösung giebt man wieder auf den Phosphor, dann, wenn sie farblos geworden, wieder auf das Jod und dies so oft, bis das Jod völlig gelöst ist. Man erkennt, dass die nach und nach gebildete Jodwasserstoffsäure als Lösungsmittel für das Jod benutzt wird. Schliesslich wird die Flüssigkeit von der kleinen Menge rothen Phosphors, welche zurückbleibt, filtrirt und dann wird aus ihr die Jodwasserstoffsäure abdestillirt. Der Rückstand ist auf Phosphorsäure zu verarbeiten (Pettenkofer)[2]).

Der üblichste Weg für die Darstellung der wässrigen Säure ist indess die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod. Man leitet Schwefelwasserstoffgas in Wasser, worin fein zerriebenes Jod suspendirt ist. Das Jod verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs und setzt den Schwefel in Freiheit: HS und J geben: HJ und S. Die vollständige Umwandlung des Jods in Jodwasserstoffsäure giebt sich dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit beim Umrühren sich nicht mehr braun färbt und dass sie nach Schwefelwasserstoff riecht. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird durch Erwärmen oder vorsichtiges Zugeben einer kleinen Menge von Jod beseitigt, dann filtrirt man, nachdem durch starkes Schütteln der fein zertheilte Schwefel zu grösseren Klumpen vereinigt worden ist. Weil der bei dem Processe sich ausscheidende Schwefel das Jod umhüllt und dadurch dessen Einwirkung auf den Schwefelwasserstoff hindert, so verwandelt man zweckmässig zuerst einen kleinen Theil Jod auf angegebene Weise in flüssige Jodwasserstoffsäure und löst dann in dieser das übrige Jod auf. Vortrefflich eignet sich zur Darstellung der wässrigen Jodwasserstoffsäure auf diese Weise die von Liebig für die Bereitung von Chlorwasser empfohlene Retorte (Seite 659). Man bringt

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 154. — [2]) Ebend. Bd. CXXXVIII, S. 57.

die Lösung des Jods in Jodwasserstoffsäure in dieselbe; das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig zersetzt, man wird durch dasselbe nicht im Mindesten belästigt. Der Hals der Retorte muss weit sein, da sich der Schwefel in der Retorte zu Klumpen vereinigt (siehe bei Jodkalium II, 2, S. 119).

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene, mehr oder weniger verdünnte flüssige Jodwasserstoffsäure lässt sich durch Verdampfen auf das specif. Gewicht 1,7 bringen, wobei sie den höchsten Siedepunkt 127° C. hat und 57 Procent Jodwasserstoffsäure enthält (Gay-Lussac, Bineau, Roscoe[1]). Eine bestimmte Verbindung mit Wasser ist diese flüssige Säure nicht, die Concentration ist von dem Drucke beim Verdampfen abhängig (Roscoe).

Die flüssige Säure schmeckt stark sauer, ist farblos, wird aber schon nach einigen Stunden an der Luft bräunlich gefärbt, gleichgültig ob sie concentrirt oder verdünnt ist. Der Sauerstoff der Luft oxydirt den Wasserstoff der Säure zu Wasser und das in Freiheit gesetzte Jod löst sich mit brauner Farbe in der noch unzersetzten Säure auf. Wenn endlich durch andauernde Einwirkung der Luft die Zersetzung so weit fortgeschritten ist, dass die noch vorhandene Säure das Jod nicht mehr zu lösen vermag, so erfolgt Ausscheidung des Jods, und zwar unter günstigen Umständen in gut ausgebildeten Krystallen. Die schönsten Krystalle werden erhalten, wenn die Zersetzung der Säure in einer schlecht verschlossenen Flasche vor sich geht, oder in einer Flasche mit sehr enger Mündung. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass auch bei der Destillation der wässrigen Säure theilweise Zersetzung durch den Sauerstoff der Luft erfolgt, will man sie verhüten, muss man in Wasserstoffgas destilliren.

Sauerstoffhaltige Körper, welche den Sauerstoff irgend leicht abgeben, zersetzen die Jodwasserstoffsäure ebenfalls ungemein leicht, indem sie den Wasserstoff derselben zu Wasser oxydiren und Jod frei machen. So wirken salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Jodsäure, Chromsäure, Eisenoxydsalze, concentrirte Salpetersäure, selbst concentrirte Schwefelsäure. Jodsäure und Jodwasserstoffsäure zersetzen sich z. B. zu Wasser und Jod: JO_5 und $5\,HJ = 5\,HO$ und $6\,J$.

Chlor und Brom entziehen der Säure ebenfalls den Wasserstoff, machen Jod frei, eben so thun dies Chloride, welche leicht einen Theil Chlor abgeben, z. B. Eisenchlorid. Bei Ueberschuss von freiem Chlor oder Brom verbinden sich diese mit dem freigewordenen Jod zu Chlorjod und Bromjod, in denen das Jod durch die gebräuchlichen Erkennungsmittel nicht angezeigt wird.

Mit vielen Metallen giebt die Säure Jodmetalle unter Entwickelung von Wasserstoffgas, mit basischen Oxyden (in denen der Sauerstoff fest gebunden ist) giebt sie Jodmetall und Wasser, mit Superoxyden Jodmetall, Wasser und freies Jod. In Lösungen derjenigen Metallsalze, deren Metall ein unlösliches Jodid bildet, bringt sie Niederschläge von diesem Jodid hervor, so in Lösungen der Quecksilbersalze, Bleisalze, Silbersalze, Kupferoxydulsalze, Palladiumoxydulsalze (vergl. Seite 774).

Die Zusammensetzung der Jodwasserstoffsäure lässt sich nicht auf dieselbe Weise ermitteln, wie die der Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure (Seite 754), weil ihr Gas nicht über Quecksilber aufgefangen

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 217.

werden kann. Aus der Analogie mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure ist aber mit vollkommenem Rechte auf ihre Zusammensetzung zu schliessen und das specifische Gewicht des Jodwasserstoffsäuregases bestätigt die Richtigkeit des Schlusses. Der Analogie nach enthält 1 Vol. Jodwasserstoffsäuregas $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Joddampf.

Nun wiegt:

	$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas	0,0345
	$\frac{1}{2}$ Vol. Joddampf	4,3838
Also	1 Vol. Jodwasserstoffsäuregas	4,4183.

Das specifische Gewicht des Gases ist aber zu 4,43 gefunden worden, was so nahe, als man verlangen kann, mit der Rechnung übereinstimmt.

Die einfachste Formel für die Jodwasserstoffsäure ist nach dem Volumen-Verhältnisse: HJ, sie entspricht 4 Vol. Gas ($'H_2'J_2$) wenn H = 1 = 2 Vol; sie entspricht 2 Vol. Gas, wenn H = 1 = 1 Vol.

Die Erkennungsmittel der Jodwasserstoffsäure sind die der Jodide im Allgemeinen. Salpetrige Schwefelsäure macht Jod frei, das Stärkelösung blau färbt und von Schwefelkohlenstoff mit sehr charakteristischer Farbe aufgenommen wird. Die quantitative Bestimmung geschieht durch Fällen des Jods als Jodsilber durch salpetersaures Silberoxyd (siehe übrigens Seite 777).

Verbindungen mit Sauerstoff.

Für die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff gilt das Allgemeine, was über die Verbindungen des Broms mit Sauerstoff gesagt ist (Seite 757); es existirt wahrscheinlich für jede Verbindung des Chlors mit Sauerstoff eine entsprechende Verbindung des Jods mit Sauerstoff. Bis jetzt sind aber nur die der Chlorsäure entsprechende Jodsäure: JO_5 und die der Ueberchlorsäure entsprechende Ueberjodsäure: JO_7 genau gekannt. Unter den Umständen, unter welchen Chlor mit Quecksilberoxyd unterchlorige Säure giebt, bildet das Jod keine Säure; indess kann auf die Existenz einer unterjodigen Säure, oder doch von Salzen derselben, daraus geschlossen werden, dass beim Eintragen von Jod in verdünnte kalte Kalilauge eine Flüssigkeit resultirt, die eigenthümlich riecht, die Stärkelösung bläut und aus welcher durch Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoffgas entwickelt wird (Schönbein). Diese Eigenschaften verliert aber die Flüssigkeit sehr bald, beim Erwärmen sogleich, das unterjodigsaure Kali zerfällt in Jodkalium und jodsaures Kali. Nach Millon [1]) existirt auch noch die Unterjodsäure: JO_4 und eine nach der empirischen Formel J_5O_{13} zusammengesetzte Verbindung, und Kämmerer [2]) hat die Verbindung J_3O_{13} erhalten.

Jodsäure. — Wasserfrei, Formel: JO_5; Aeq. 167, oder $J_2\Theta_5$, Aeq. 334. — In 100: Jod 76,1, Sauerstoff 23,9. — Hydrat: HO, JO_5 oder $HJ\Theta_3$ (Jodsäure).

Die Säure ist wasserfrei (Anhydrid), als Hydrat und in Salzen ge-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 337; vergleiche auch Koene, Pogg. Ann. Bd. LXVI, S. 302. — [2]) Ebendas. Bd. LXXXIII, S. 76.

kannt. Conell zuerst beobachtete, dass sich das Jod durch Einwirkung der concentrirten Salpetersäure (1,5 specif. Gewicht) zu Jodsäure oxydiren lasse. Man übergiesst das möglichst fein zerriebene Jod in einem geräumigen Kolben mit ohngefähr dem doppeltem Gewichte der Säure und erwärmt gelinde, und zwar zweckmässig nur den unteren Theil des Kolbens, so dass verdampfendes Jod im oberen Theile sich wieder verdichtet und herabgespühlt werden kann. Sobald die Einwirkung, wegen eingetretener Verdünnung der Säure, schwach geworden ist, oder aufgehört hat, giesst man die verdünnte Säure ab, ersetzt sie durch concentrirte Säure und digerirt nochmals. War das Jod fein genug vertheilt, besass die Salpetersäure die angegebene Concentration — schwächere Säure wirkt gar nicht ein — und operirt man sorgfältig, so erfolgt die Oxydation vollständig und ohne beachtenswerthen Verlust an Jod, der sich auch ganz vermeiden lässt, wenn man den Process in einer Retorte ausführt. Die entstandene Jodsäure erscheint, so lange sie sich in der Salpetersäure befindet, als ein krystallinisches Pulver und ist meist von etwas anhängendem Jod röthlich gefärbt. Man spühlt sie in eine Porzellanschale, giesst den grössten Theil der Salpetersäure ab und dampft sie mit dem Ueberschusse zur Trockne, wo sie dann als weisses Pulver zurückbleibt, das durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen, oder durch Erhitzen in einem Luftstrome von 100 bis 130° C. von den letzten Spuren Salpetersäure befreit werden kann. Kämmerer fand, dass diese Darstellungsweise der Jodsäure am besten mit kleinen Quantitäten Jod gelingt, mit 5 bis 10 Grammen.

Gay-Lussac, Liebig, Millon und Andere empfehlen die Abscheidung der Säure aus jodsaurem Baryt, der deshalb zunächst dargestellt werden muss. Nach Grosourdy erhält man denselben bequem, wenn man Jod in einer Lösung von Chlorbarium suspendirt und durch die Flüssigkeit Chlorgas leitet; er fällt hierbei, weil schwerlöslich, nieder. Das Chlor wirkt oxydirend durch Wasserzersetzung oder es entsteht Chlorjod, das sich mit Wasser in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt. Man wird gut thun, die saure Reaction von Zeit zu Zeit durch Baryt oder Alkali abzustumpfen. Noch zweckmässiger fand es Kämmerer, Jod direct in heiss gesättigtes Barytwasser bis zur eintretenden Färbung einzutragen, den schon hierbei entstandenen jodsauren Baryt zu trennen und durch das Filtrat, das eine Lösung von Jodbarium ist, Chlorgas zu leiten. Anfangs scheidet sich begreiflich alles Jod aus, aber da dies sehr fein zertheilt ist, so erfolgt die Umwandlung in Jodsäure bei fortgesetztem Einleiten des Chlors sehr rasch. Auch hier neutralisire man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit. Dampft man die auf angegebene Weise erhaltene Lösung von Jodbarium zur Trockne und trägt man das trockne Salz in schmelzendes chlorsaures Kali, so entstehen jodsaurer Baryt und Chlorkalium, welches letztere durch Behandeln der Schmelze mit Wasser zu entfernen ist (Kämmerer).

Nach Millon soll man 80 Jod, 75 chlorsaures Kali, 400 Wasser und 1 Salpetersäure so lange kochen, bis sich reichlich Chlor zu entwickeln beginnt und alles Jod vollständig oxydirt ist, und dann der Flüssigkeit, welche jodsaures Kali enthält, eine Lösung von 90 salpetersaurem Baryt zumischen, wonach sich jodsaurer Baryt ausscheidet. Die Oxydation des Jods erfolgt hier durch die, anfangs von der Salpetersäure, dann von der entstandenen Jodsäure freigemachte Chlorsäure. Es zeigt sich also hier

sehr auffallend, dass das Vereinigungsstreben zwischen Jod und Sauerstoff weit stärker ist, als zwischen Chlor und Sauerstoff; das Jod deplacirt mit Leichtigkeit das Chlor aus der Chlorsäure. Kämmerer fand den Weg nicht empfehlenswerth, weil eine bedeutende Menge Jod durch das freiwerdende Chlor in Chlorjod verwandelt wird, das sich verflüchtigt.

Liebig suspendirt Jod in Wasser und leitet, unter Umrühren, Chlorgas durch die Flüssigkeit, bis das Jod vollständig gelöst ist. Zu der braunen Lösung von Chlorjod wird dann kohlensaures Natron gegeben bis zur Neutralisation, wodurch, unter Ausscheidung von Jod, eine Lösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium entsteht. Durch wiederholtes Einleiten von Chlor und Zugeben von kohlensaurem Natron lässt sich alles Jod in jodsaures Natron überführen. Aus der Lösung wird dann durch eine Lösung von Chlorbarium jodsaurer Baryt gefällt.

Die Zersetzung des jodsauren Baryts durch die verdünnte Schwefelsäure erfolgt nur bei Siedhitze; man nimmt auf 9 Thle. des fein zerriebenen Salzes 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, verdünnt durch etwa 8 Thle. Wasser, und kocht eine halbe Stunde lang. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit giebt, hinreichend verdampft, Krystalle von Jodsäurehydrat, denen stets Schwefelsäure anhängt. Durch Auflösen in Wasser, Kochen der Lösung mit ein wenig jodsaurem Baryt, Abdampfen, Krystallisiren u. s. w. ist das reine Präparat zu erhalten.

Die wasserfreie Jodsäure (das Anhydrid) ist ein weisses krystallinisches Pulver. Sie schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in ihre Bestandtheile, Jod und Sauerstoff. In Wasser ist sie sehr löslich, zu Hydrat, auch von Weingeist wird sie gelöst. — Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier stark. Das Hydrat: HO,JO_5, krystallisirt 2gliedrig in Krystallen die von einem Rhombenoctaëder abzuleiten sind (Rammelsberg[1]). Aus einer reinen wässrigen Lösung werden die Krystalle nur schwierig erhalten, sehr leicht aber aus einer Lösung, worin sich gleichzeitig eine andere Säure, namentlich Salpetersäure oder Schwefelsäure befindet. Früher wurden deshalb die Krystalle für Verbindungen der Jodsäure mit anderen Säuren gehalten. Bisweilen scheiden sich aus der Lösung neben den Krystallen des Hydrats auch glänzende Blättchen der wasserfreien Säure aus (Rammelsberg). Das Hydrat ist in Weingeist löslich. In trockner Luft verliert es bei 30 bis 40° C. allmälig, bei 130° C. schneller $^2/_3$ des Wassers, es bleibt das Hydrat: $HO, 3\,JO_5$, zurück, das unlöslich ist in Weingeist. Dieselbe Menge von Wasser wird dem Hydrat durch absoluten Alkohol und durch ein Gemenge von Weingeist und Schwefelsäure entzogen. Bei 170° C. geht alles Wasser fort, bleibt wasserfreie Säure zurück.

Die chemische Wirkung der Jodsäure ist eine kräftig oxydirende; die Säure wird von allen desoxydirenden Substanzen zerlegt unter Abscheidung von Jod. Ihre wässrige Lösung oxydirt alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin. Schweflige Säure scheidet aus der Lösung Jod ab, indem sie zu Schwefelsäure wird, aber ein Ueberschuss an schwefliger Säure macht das freie Jod verschwinden, es entstehen, unter Wasserzersetzung, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff verhält sich auf ähnliche Weise, es scheidet anfangs Jod ab, aber ein Ueber-

[1]) Pogg. Ann. Bd. XC, S. 12.

schuss verwandelt das Jod in Jodwasserstoffsäure. Jodwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzen sich zu Jod und Wasser. Auch Untersalpetersäure, salpetrige Säure, phosphorige Säure zersetzen die Jodsäure ungemein leicht, ja es thun dies auch verschiedene organische Substanzen, so manche organische Säuren, ferner Morphin und Narcotin, weshalb sie wohl als Erkennungsmittel dieser dient. Mit Salzsäure giebt die Jodsäure Jodsuperchlorür: JCl_3 unter Freiwerden von Chlor (siehe Chlorjod).

Die Jodsäure-Salze gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Bromsäure- und Chlorsäure-Salzen. Während aber keine sauren Salze der Bromsäure und der Chlorsäure existiren, was für den einbasischen Charakter dieser Säuren spricht, giebt es ausser dem neutralen jodsauren Kali, ein zweifachsaures und dreifachsaures Kalisalz. Wahrscheinlich hat man daher eine einbasische und eine mehrbasische Jodsäure zu unterscheiden.

Beim Erhitzen geben die Jodsäure-Salze Sauerstoff aus und hinterlassen Jodid oder Oxyd. Mit brennbaren Körpern erhitzt verbrennen sie diese lebhaft, selbst unter Verpuffung. Die meisten Salze sind unlöslich, durch Wechselzersetzung aus den löslichen Alkalisalzen zu erhalten, aber selbst das Kalisalz ist etwas schwer löslich.

Durch desoxydirende Substanzen werden die Salze wie die Säure zersetzt. Schwefelwasserstoff giebt Jodid (Jodmetall) und Wasser, unter Ausscheidung von Schwefel, indess wird auch ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt. Jodwasserstoff giebt Jodmetall, Wasser und Jod. Schweflige Säure scheidet Jod aus, indem Schwefelsäure entsteht.

Das Aequivalent und die Zusammensetzung der Jodsäure lassen sich aus der Analyse des jodsauren Kalis berechnen.

Die Mittel zur Erkennung und Bestimmung der Jodsäure ergeben sich vollständig aus dem mitgetheilten Verhalten der Säure und der Salze.

Jodsäure und Säuren. — Es ist schon oben gesagt worden, dass die Krystalle des Jodsäurehydrats hartnäckig andere Säuren zurückhalten. Vermischt man concentrirte Lösungen von Jodsäure mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, so entstehen krystallinische Niederschläge, Verbindungen der Jodsäure mit diesen Säuren (Davy). — Trägt man in heisse concentrirte Schwefelsäure nach und nach Jodsäure ein, etwa $\frac{1}{5}$ des Gewichtes der Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der entstehenden Lösung eine Verbindung von Schwefelsäure und Jodsäure aus, für welche Millon die Formel: $3\,SO_3, HO + JO_5, HO$ fand. — Die von dieser abgegossene Flüssigkeit giebt bei längerem Stehen noch andere Verbindungen der beiden Säuren. Wird anstatt des Schwefelsäurehydrats, Schwefelsäurehydrat + 2 aq. genommen, so resultirt eine sehr wasserreiche Verbindung, nämlich $3(SO_3, 3\,HO) + JO_5, 3\,HO$. Von Wasser werden diese Verbindungen zersetzt (Millon[1]). — Erwärmt man feingepulverte wasserfreie Jodsäure im Wasserbade auf 100° C. und lässt man auf dieselbe trocknes Schwefligsäuregas einwirken, so tritt nach einiger Zeit etwas Jod auf, aber unmittelbar darauf verwandelt sich die Jodsäure in eine schön hellgelbe, krystallinisch körnige Substanz, welche nach Kämmerer[2]) eine Verbindung von Jodsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXXIV, S. 321. — [2]) Ebend. Bd. LXXXIII, S. 72 u. 74.

ist, entsprechend der Formel: $SO_3, 5 JO_5$. Nachdem die Verbindung entstanden ist, muss man die Einwirkung der schwefligen Säure sofort unterbrechen. Die Verbindung wird durch Wasser, schon durch die Feuchtigkeit der Luft, zersetzt, unter Ausscheidung von Jod, was auffallend ist.

Nitrojodsäure. — Die Bereitung der Jodsäure aus Jod mittelst Salpetersäure ergiebt, dass Jod durch höchst concentrirte Salpetersäure in der Wärme zu Jodsäure oxydirt wird. Wenn man aber vollkommen trocknes, sehr fein zerriebenes Jod kalt mit etwa dem zehnfachen Gewichte höchst concentrirter Salpetersäure oder einem Gemische aus gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in einer Reibschale behandelt, so entsteht ein sehr voluminöses gelbes Pulver. Millon [1]), der diese Verwandlung des Jods zuerst beobachtete, sagt, dass das gelbe Product eine Verbindung von Salpetersäure, Jod und Sauerstoff sei, worin Jod und Sauerstoff nicht in dem Verhältnisse wie in der Jodsäure vorkämen. Die Verbindung zerfällt ausserordentlich leicht, giebt mit Wasser Jodsäure und Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod. Sie lässt sich auch nicht unter einer Glocke über Kalk, zum Einsaugen der anhängenden Säure auf einem Ziegelsteine liegend, ohne Zersetzung zu erleiden, trocken erhalten. Kämmerer [2]), welcher sich zuletzt mit der Verbindung beschäftigte, schliesst aus der Art und Weise, wie sie gebildet und zersetzt wird, dass sie Nitrojodsäure: $JO_4 (NO_2)$ sei, Jodsäure, worin 1 Atom Sauerstoff durch Stickstoffoxyd vertreten, und stellt sie der Nitroschwefelsäure (S. 580) an die Seite. Das Endresultat ihrer Zersetzung durch Wasser wird durch die Gleichung ausgedrückt: $5 [JO_4 (NO_2)]$ und $5 HO = 4 J$ und JO_5 und $5 (HO, NO_5)$. In den Producten ihrer freiwilligen Zersetzung, unter einer Glocke über Kalk, befindet sich die Unterjodsäure: JO_4 (Seite 790).

Ueberjodsäure. — Wasserfrei, Formel: JO_7; Aeq. 183 oder 2286; auch $J_2 \Theta_7$; Aeq. 366. In 100: Jod 79, Sauerstoff 21. Hydrat: HO, JO_7 oder $HJ\Theta_4$ (Ueberjodsäure).

Die Säure ist in Salzen und wasserhaltig gekannt, wasserfrei noch nicht, so viel ich weiss.

Nach Magnus und Ammermüller [3]), welche die Säure entdeckten, wird eine Lösung derselben erhalten, wenn man neutrales überjodsaures Silberoxyd: AgO, JO_7 mit kaltem Wasser behandelt. Das Salz zerfällt dabei in ein basisches unlösliches Salz und in Säurehydrat, das gelöst bleibt, ohne eine Spur Silbersalz zurückzuhalten.

Es handelt sich also zunächst um die Darstellung des fraglichen Silbersalzes. Man löst 1 Thl. Natronhydrat in wenig Wasser, setzt zu der Lösung 1 Thl. jodsaures Natron, filtrirt, bringt sie in einem Glaskolben in ein Bad von fast siedend heissem Wasser und leitet Chlorgas hindurch. Es entstehen Chlornatrium und ein basisches überjodsaures Natron, das der Formel: $2 NaO, JO_7 + 3 HO$ entspricht und sich ausscheidet, da es schwerlöslich ist. Wenn die Reaction völlig rein erfolgte, würde sie sich auf folgende Weise veranschaulichen lassen:

$3 (NaO, HO)$ und NaO, JO_5 u. $2 Cl$ geben: $2 NaCl$ u. $2 NaO, JO_7 + 3 HO$.

[1]) Journ. f prakt. Chemie Bd. XXXIV, S. 316. — [2]) Ebend. LXXXIII, S. 65. — [3]) Pogg. Ann. Bd. XXVIII, S. 514; auch Langlois, Journ. f. prakt. Chemie. Bd. LVI, S. 36.

Die Erfahrung zeigt aber, dass stets ein grosser Theil von Jodsäure-Salz in der Flüssigkeit bleibt.

Das entstandene überjodsaure Natron wird auf einem Filter gesammelt und dann unter Mithülfe von einigen Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst. Zu der Lösung giebt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wonach sich, durch Wechselzersetzung, das entsprechende basische überjodsaure Silberoxyd: $2\,AgO, JO_7 + 3\,HO$ ausscheidet. Dies basische Silbersalz liefert, ausgewaschen und in warmer Salpetersäure gelöst, beim Verdampfen dieser Lösung im Wasserbade, orangefarbene Krystalle des oben erwähnten neutralen Salzes: AgO, JO_7, das durch Wasser in das vorige basische Salz und Säurehydrat zerlegt wird.

Die auf die eine oder andere Weise bereitete Säurelösung kann anfangs im Wasserbade concentrirt werden ohne Zersetzung zu erleiden, aber später muss die Concentrirung im Vacuo über Schwefelsäure ausgeführt werden. Es schiessen rhomboëdrische Prismen an, die nach der Formel: $HO, JO_7 + 4$ aq. zusammengesetzt sind. Sie sind sehr löslich, sogar zerfliesslich, schmelzen bei 130° C., verlieren bei 200 bis 210° C. das Wasser, aber auch 2 Aeq. Sauerstoff, so dass Jodsäure zurückbleibt, die dann in höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfällt. Weingeist löst die Krystalle ebenfalls und auch von Aether werden sie ein wenig gelöst.

Das chemische Verhalten der Ueberjodsäure ist zwar im Allgemeinen das der Jodsäure, aber es zeigt sich bei derselben doch die grössere Beständigkeit der Säure. Schwefelwasserstoff scheidet aus der Lösung der Säure sogleich Jod aus, aber schweflige Säure thut dies nicht und Chlorwasserstoffsäure lässt die Lösung in der Kälte unverändert.

Die Ueberjodsäure-Salze sind meistens unlöslich oder schwerlöslich und lassen sich daher durch Wechselzersetzung erhalten. Die löslichen können direct aus der Säure und Base oder deren Kohlensäure-Salze dargestellt werden. Die Bereitung des Natronsalzes, das den Ausgangspunkt bildet, ist oben mitgetheilt; ein Kalisalz wird auf dieselbe Weise gewonnen. Beim Erhitzen geben die Salze Sauerstoff mit Hinterlassung von Jodmetall oder eines Gemenges von Jodmetall und Oxyd oder Metall.

Das Aequivalent und die Zusammensetzung der Ueberjodsäure sind leicht aus dem oben erwähnten gelben Silbersalze zu ermitteln. Wie von der Jodsäure muss aber auch von der Ueberjodsäure eine einbasische und eine mehrbasische Modification existiren. In dem gelben Silbersalze ist dann die einbasische Modification enthalten, in den sogenannten basischen Salzen die mehrbasische Modification. Langlois betrachtet die Säure als fünfbasisch, ihre Salze analog zusammengesetzt dem krystallisirten Hydrate, das dann die Formel: $5\,HO, JO_7$ erhält. Am häufigsten scheinen 2 Aeq. des basischen Wassers durch Metalloxyd vertreten zu sein, so in dem sogenannten basischen Silbersalze: $2\,AgO . 3\,HO, JO_7$, und dem basischen Natronsalze: $2\,NaO . 3\,HO, JO_7$.

Die Ueberjodsäure könnte nur mit Jodsäure verwechselt werden, ist aber doch leicht von dieser zu unterscheiden. Aus beiden Säuren und ihren Salzen scheidet Schwefelwasserstoff Jod aus, das durch Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff zu erkennen, aber schweflige Säure macht nur aus Jodsäure, nicht aus Ueberjodsäure Jod frei. Ausserdem fällt salpetersaures Silberoxyd aus Lösungen der Ueberjodsäure und deren Salzen braunes basisches überjodsaures Silberoxyd, während es aus Lösungen von Jodsäure

und deren Salzen weisses jodsaures Silberoxyd fällt. Der braune Niederschlag löst sich auf Zusatz von Salpetersäure; bleibt ein weisser Niederschlag ungelöst, so ist dieser jodsaures Silberoxyd.

Die anderen Sauerstoffverbindungen des Jods. — Wenn man die durch Einwirkung von kalter concentrirter Salpetersäure auf Jod erhaltene gelbe Verbindung, die Nitrojodsäure Kämmerer's (Seite 788), auf einem Ziegelsteine liegend, einige Tage unter einer Glocke über Kalk hat stehen lassen, dann das Product der allmäligen Zersetzung mit Wasser und Alkohol behandelt, so bleibt ein schwefelgelbes Pulver zurück, das nach Millon [1]) die Verbindung JO_4 ist, also die Unterjodsäure.

Die Verbindung hält sich in trockner und feuchter Luft unverändert, zerfällt beim Erhitzen auf 170 bis 180° C. in Jod und Jodsäure, wird von kaltem Wasser nicht gelöst, durch kochendes Wasser zersetzt. Alkohol wirkt nicht darauf. Salpetersäure damit erwärmt, giebt Jodsäure, unter Freiwerden von Jod. Heisse Schwefelsäure wirkt lösend und aus der Lösung krystallisirt die Verbindung: $2\,SO_3, HO + JO_4$. Salzsäure bildet damit Chlorjod unter Entwicklung von Chlor. Wässrige Alkalilösungen veranlassen die Entstehung von Jodsäure-Salzen, aber Alkohollösungen der Alkalien geben damit ziegelrothe, äusserst leicht zersetzbare Verbindungen, die schnell von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet werden müssen.

Bringt man diese letzt erwähnten Verbindungen in Wasser, so geben sie Jodsäure-Salz, Jod und die Verbindung J_5O_{19}, welche Millon Jod-Unterjodsäure nennt. Das Jodsäure-Salz bleibt in Lösung, das Jod und die Verbindung scheiden sich ab und durch Behandeln des Ausgeschiedenen mit Alkohol ist die Verbindung rein zu erhalten. Sie gleicht der Unterjodsäure, ist aber mehr ocherfarben. Mit Wasser zersetzt sie sich allmälig und mit alkoholischer Kalilösung giebt sie eine violette Lösung. Bei anhaltendem (stundenlangem) Erwärmen auf 130 bis 150° C. entlässt sie $^1/_{20}$ ihres Jodgehalts, verwandelt sie sich in JO_4, also in Unterjodsäure ($4\,J_5O_{19} = 19\,JO_4$ und $3\,J$).

Aus der Nitrojodsäure wird die Verbindung: JO_4 zwar sehr rein, aber nur in geringer Menge erhalten. In reichlicherer Menge, aber nicht so rein, kann sie, nach Millon, auf folgendem Wege dargestellt werden, der zugleich auch zu der Verbindung J_5O_{19} führt. Wenn man Jodsäure in heisser concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Masse bis zur Sauerstoffentwicklung erhitzt, so entsteht nicht die Seite 787 erwähnte Verbindung von Jodsäure und Schwefelsäure, sondern es resultiren, je nach der Dauer der Gasentwicklung, Verbindungen, in denen neben Jodsäure auch Unterjodsäure: JO_4, oder nur die letztere enthalten ist, und schliesslich wird eine Verbindung von Schwefelsäure und Jod-Unterjodsäure: J_5O_{19} erhalten [2]). Für unsern Zweck erhitzt man nun in einem Platintiegel 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 30 Grm. Jodsäure bis zur reichlichen Entwicklung von Sauerstoff und später von Jod und Sauerstoff. Der Tiegel mit der entstandenen dunkelgrünen Flüssigkeit wird dann unter eine dicht schliessende Glocke gebracht; nach 2 bis 3 Tagen setzen sich gelbliche krystallinische Krusten ab, die wesentlich aus der Verbindung von Schwefelsäure und Jod-Unterjodsäure bestehen [$10(HO, SO_3) + J_5O_{19}$].

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXXIV, S. 319 und 337. — [2]) Millon a. a. O. S. 336 u. f.

Man trocknet die Verbindung auf einem Ziegelsteine unter einer Glocke, setzt sie dann einige Zeit feuchter Luft aus, wobei sie in die Bestandtheile zerfällt, zerreibt sie und wäscht sie mit Wasser und Alkohol aus. Die Jod-Unterjodsäure bleibt zurück, allerdings nicht ganz frei von Schwefelsäure. Durch Erhitzen ist dann die Unterjodsäure daraus zu erhalten (siehe oben).

Es ist oben Seite 787 gesagt worden, dass bei der Darstellung der von Kämmerer entdeckten Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Jodsäureanhydrid, die Einwirkung des Schwefligsäuregases sogleich unterbrochen werden müsse, sobald die Verbindung entstanden sei. Lässt man die schweflige Säure noch ferner einwirken, so findet Zersetzung statt, es scheidet sich viel Jod aus, die Masse ballt sich zusammen und haftet an der Glaswand. Es ist dann eine Verbindung von Schwefelsäure und einer neuen Sauerstoffverbindung des Jods, nämlich: J_3O_{13} entstanden. Setzt man die resultirende Masse unter einer Glocke über Wasser der Einwirkung von feuchter Luft aus und behandelt man sie nach etwa 24 Stunden mit Alkohol und Wasser, so nehmen diese das Jod und den grössten Theil der Schwefelsäure weg und die Verbindung: J_3O_{13}, bleibt zurück, verunreinigt durch anhängende Schwefelsäure. Die Verbindung ist braungelb, unveränderlich an der Luft. Sie wird von verdünnter Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod gelöst, von concentrirter zu Jodsäure oxydirt. Von Wasser wird sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° C. rasch in Jod und Jodsäure zerlegt, ebenso wenn sie trocken auf 100° C. erhitzt wird ($5\,J_3O_{13} = 13\,JO_5$ und $2\,J$). Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, wirken nicht darauf, wässrige Lösungen der Alkalien geben Jodsäure-Salz unter Ausscheidung von Jod, alkoholische Lösungen lassen die Verbindung unverändert, wodurch sich diese wesentlich von den Verbindungen J_5O_{19} und JO_4 unterscheidet, die mit rother Farbe gelöst werden.

Es versteht sich wohl von selbst, dass für die Constitution der vorstehenden Sauerstoffverbindungen des Jods das gilt, was über die Constitution der ähnlichen oder analogen Sauerstoffverbindungen des Chlors gesagt ist (Seite 726). Die Verbindung J_3O_{13} entspricht der Chlorochlorsäure Millon's, könnte also Jodojodsäure genannt werden. Die Formel lässt sich zerlegen in: $JO_3 + 2\,JO_5$ oder $2\,JO_3 + JO_7$, welche eine Verbindung von Jodsäure oder Ueberjodsäure und der noch unbekannten jodigen Säure bezeichnen. Aus der Formel J_5O_{19} lässt sich die Formel $4\,JO_3, JO_7$ bilden. Die Verbindung JO_4 kann begreiflich, wie die Untersalpetersäure, als JO_3, JO_5 betrachtet werden, aber auch als: JO_3, JO_7 [1]).

Verbindungen mit Stickstoff.

Ausser dem, dem Chlorstickstoffe entsprechenden Jodstickstoffe: NJ_3, sind noch Verbindungen von Jod, Stickstoff und Wasserstoff gekannt. Betrachtet man Chlorstickstoff und Jodstickstoff (natürlich auch Bromstickstoff) als Verbindungen, welche aus Ammoniak durch Substitution von Chlor und Jod für Wasserstoff entstehen, so kann es nicht auffallen, dass unter Umständen das weniger energisch als Chlor wirkende Jod den Wasserstoff nur theilweis deplacirt. Alle diese Verbindungen sind schwarze

[1]) Siehe Kämmerer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 81.

pulverförmige Körper, und höchst explosiv. Sie explodiren noch leichter als Chlorstickstoff, im trocknen Zustande durch die leiseste Berührung oder Erschütterung, deshalb von selbst, können also nicht aufbewahrt werden. Die Explosion, ein heller Knall, ist indess nicht so betäubend. Mit der Ermittelung ihrer Zusammensetzung haben sich viele Chemiker beschäftigt [1]).

Wenn man Jod in einer Reibschale sehr fein zerreibt und es alsdann mit starker Ammoniakflüssigkeit übergiesst, so entsteht eine schwarze pulvrige explosive Verbindung. Nach dem Zugiessen der Ammoniakflüssigkeit rührt man nicht mit dem Pistill, sondern mit einer Federfahne um, dann bringt man das entstandene Product auf mehre kleine Filter, wäscht es auf diesen aus (das Filtrat ist eine Lösung von Jod in Jodammonium, natürlich neben überschüssigem Ammoniak) und breitet dieselben, noch nass, auf Fliesspapier aus. Hat man das Product auf einem einzigen Filter gesammelt, so zerreisst man dies, nachdem es ausgebreitet und das Product auf demselben vertheilt ist, in mehrere Stücken. Auf dem Papiere getrocknet, explodirt das Präparat beim Erhitzen und bei der Berührung mit selbst weichen Körpern, z. B. einer Federfahne und auch immer von selbst. Man darf nicht daran denken, es in Glas aufbewahren zu wollen. Bringt man das auf dem Filter abgetrocknete Präparat durch Berührung zum Explodiren, so wird stets davon umhergeschleudert, und beim Gehen im Zimmer oder wenn man mit der Hand über den Tisch fährt, hört man dann noch öfters den hellen Knall dieser explodirenden kleinen Theile.

Gleiche oder ähnliche explodirende Präparate werden erhalten, wenn man Jod in Weingeist oder Alkohol löst und der Lösung wässrige oder alkoholische Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse zusetzt oder Ammoniakgas durch dieselbe leitet, ferner wenn man eine Lösung von Jod in Königswasser, welche, nach Bunsen, Einfach-Chlorjod (JCl) enthält, in Ammoniakflüssigkeit giesst, oder wenn man eine Lösung von Jodammonium mit einer Lösung von Chlorkalk vermischt, deren alkalische Lösung durch Essigsäure abgestumpft ist. Sie resultiren endlich auch, wenn man zu einem Gemische von Jodsäure und Salzsäure Ammoniakflüssigkeit giebt, oder Chlorstickstoff mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium übergiesst.

Alle diese Präparate zersetzen sich allmälig unter Wasser, es entstehen Jodammonium und jodsaures Ammon, etwas Jod scheidet sich aus und etwas Stickstoffgas entweicht.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Präparate sofort, ohne Entwickelung von Gas, es werden nur Jodwasserstoffsäure und Ammoniak gebildet. Auch schweflige Säure, welche man nach und nach zu den in Wasser suspendirten Präparaten giebt, veranlasst die Bildung von Jodwasserstoffsäure und Ammoniak und zugleich entsteht Schwefelsäure. Aus der, bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure entstehenden Menge von Jodwasserstoffsäure (durch Fällung mit Silbersalz oder Palladiumsalz bestimmbar) und Ammoniak (durch Platinchlorid bestimmbar) lässt sich das

[1]) Serullas, Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 304. — Millon, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 1. — Marchand, ebendas. Bd. XIX, S. 1. — Bineau, ebendas. Bd. XXXVII, S. 110; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 209. — Gladstone, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 234. — Bunsen, ebendas. Bd. LXXXIV, S. 1. — Gladstone, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 83. — Stahlschmidt, Pogg. Ann. Bd. CXIX, S. 421; Chem. Centralbl. 1864, S. 577.

Verhältniss des Jods zum Stickstoff ermitteln. Von Salzsäure werden die Präparate ohne Gasentwickelung gelöst, die Lösung enthält Chlorjod und Chlorammonium; Alkalilauge fällt aus dieser Lösung wieder die explosive Verbindung.

Anfangs wurden alle diese, auf die eine oder andere Weise dargestellten explosiven Präparate für den, dem Chlorstickstoff: NCl_3 entsprechenden Jodstickstoff: NJ_3 gehalten (nur Mitscherlich nahm die Formel NJ an) und man erklärte die Entstehung desselben wie die des Chlorstickstoffs:

$$4\,H_3N \text{ und } 6\,J \text{ geben: } 3\,(H_4NJ) \text{ und } NJ_3.$$

Spätere Untersuchungen von Millon, Marchand und Bineau, machten das Vorkommen von Wasserstoff in denselben wahrscheinlich. Millon gab vermuthungsweise die Formel: H_2NJ (Jodamid), welche auch Marchand annahm; Bineau gab die Formel: HNJ_2 (Jodimid) oder HJ_2N (Ammoniak, worin 2 At. Wasserstoff durch Jod vertreten, Dijodammoniak). Nach der letzten Formel erklärt sich die Entstehung der Verbindung aus Jod und Ammoniak auf folgende Weise:

$$3\,H_3N \text{ und } 4\,J \text{ geben: } 2\,(H_4NJ) \text{ und } HJ_2N.$$

Auch Gladstone, welcher das aus alkoholischer Jodlösung durch Ammoniakflüssigkeit gefällte Präparat untersuchte, kam zu der Formel: HJ_2N. Bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff wurden nämlich 2 Aeq. Jodwasserstoffsäure und 1 Aeq. Ammoniak gefunden, also auf 1 Aeq. Stickstoff 2 Aeq. Jod und bei der Zersetzung durch schweflige Säure resultirten auf 1 Aeq. Ammoniak (1 Aeq. N), 2 Aeq. Jodwasserstoffsäure (2 Aeq. J) und 4 Aeq. Schwefelsäure. Die Zersetzung durch schweflige Säure geht daher auf folgende Weise vor sich:

$$HJ_2N \text{ und } 4\,SO_2 \text{ und } 8\,HO \text{ geben: } H_3N \text{ und } 2\,HJ \text{ und } 4\,(HO, SO_3)$$

oder richtiger:

$$HJ_2N \text{ und } 4\,SO_2 \text{ und } 8\,HO \text{ geben: } H_4NO, SO_3 \text{ und } 2\,HJ \text{ und } 3\,(HO, SO_3).$$

Bunsen fand das durch Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Jod und Ammoniak erhaltene Präparat, der Formel: H_3N, NJ_3 entsprechend, nach welcher es also eine Verbindung von Jodstickstoff und Ammoniak ist. Die Zusammensetzung wurde daraus abgeleitet, dass die Lösung in verdünnter Salzsäure auf 2 Aeq. Ammoniumsalz (2 N), 3 Aeq. Einfach-Chlorjod (3 J) enthielt:

$$H_3N, NJ_3 \text{ und } 3\,HCl \text{ geben: } 2\,(H_3N) \text{ und } 3\,JCl.$$

Die Verbindung entsteht danach auf folgende Weise:

$$5\,H_3N \text{ und } 6\,J \text{ geben: } 3\,(H_4NJ) \text{ und } H_3N, NJ_3.$$

Das aus einer verdünnten Lösung von Jod in Königswasser durch Ammoniak gefällte Präparat zeigte sich anders zusammengesetzt, entsprach nämlich der Formel: $H_3N, 4\,NJ_3$ und kann, nach Bunsen, als ein Zersetzungsproduct der vorigen Verbindung durch Wasser angesehen werden:

$$4\,(H_3N, NJ_3) \text{ geben: } H_3N, 4\,NJ_3 \text{ und } 3\,H_3N.$$

Nach der Veröffentlichung von Bunsen's Resultaten machte Gladstone darauf aufmerksam, dass die Formel, welche er für das von ihm untersuchte Präparat fand, nämlich die Bineau'sche Formel: HJ_2N, wenn man sie verdreifacht, geschrieben werden kann: $H_3N, 2\,NJ_3$ und dass sie dann eine Verbindung bezeichnet, die zwischen den beiden Bunsen'schen Verbindungen liegt. Er konnte indess die letzteren nicht erhalten, bestätigte seine Formel auch für das aus alkoholischen Lösungen abgeschiedene Präparat.

Nach Stahlschmidt's Untersuchungen ist das aus alkoholischer Jodlösung durch wässrige Ammoniakflüssigkeit gefällte Präparat der Jodstickstoff: NJ_3, das Stickstoffjod: J_3N, das aus alkoholischer Jodlösung und alkoholischer Ammoniakflüssigkeit erhaltene Präparat aber die Verbindung HNJ_2 oder HJ_2N, also sogenanntes Jodimid oder Dijodammoniak [1]).

Verbindungen mit Schwefel.

Jod und Schwefel lassen sich leicht zusammenschmelzen, wobei Wärmeentwickelung stattfindet, und es entstehen beim Erkalten schwarzgraue, strahlig krystallinische, dem Schwefelantimon ähnliche Massen, die schon beim Liegen an der Luft Jod ausgeben. Am ausgezeichnetsten krystallinisch ist nach Henry das aus 1 Aeq. Jod und 2 Aeq. Schwefel dargestellte Product, aus welchem H. Rose durch Sublimation Krystalle erhielt. Vollkommen rein und schön krystallisirt resultirt dies Schwefelsemijodid: S_2J, oder Jodbissulfid: JS_2, durch Umsetzung aus dem entsprechenden Chlorschwefel und Jodäthyl: C_4H_5J und S_2Cl geben: C_4H_5Cl und S_2J. Man vermischt die beiden Flüssigkeiten in dem Verhältnisse, dass ein sehr kleiner Ueberschuss von Jodäthyl vorhanden ist (etwa $2^1/_2$ Thle. Jodäthyl und 1 Thl. Chlorschwefel) und lässt sie in einer verschlossenen Röhre 12 Stunden auf einander wirken. Nachdem die Röhre geöffnet worden, braucht man dieselbe nur mit der Hand zu erwärmen, um das entstandene Chloräthyl zu verflüchtigen, der Jodschwefel bleibt in schönen, wie Jod glänzenden Krystalltafeln zurück. Lässt man die gemischten Flüssigkeiten bei Luftzutritt stehen, so verdunstet das Chloräthyl in dem Maasse als es sich bildet, die zurückbleibenden Krystalle des Jodschwefels sind aber dann verunreinigt durch die Producte der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft auf Chlorschwefel Guthrie [2]).

Verbindungen mit Chlor.

Es sind mehrere Verbindungen der beiden Elemente gekannt. Chlorgas wird von trocknem Jod sehr begierig aufgenommen, es entsteht eine rothbraune flüssige Verbindung, das Chlorid: JCl, dann, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors, eine starre gelbe Verbindung, das Terchlorid: JCl_3. Das Quaterchlorid: JCl_4 ist als Zersetzungsproduct des Chlorids beobachtet worden, die Existenz des Quinquieschlorids: JCl_5 ist sehr zweifelhaft.

Jodchlorid (Jodchlorür, Einfach-Chlorjod), Formel: JCl. — Wie gesagt, bildet sich zuerst dies Chlorid bei der Einwirkung von Chlorgas auf Jod, beide natürlich trocken angewandt. Da dasselbe aber Jod auflöst und durch mehr Chlor in das Terchlorid übergeht, so hat man keinen sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung, wenn für die Darstellung desselben das Zuleiten des Chlorgases unterbrochen werden muss. — Das Chlorid

[1]) Ueber die Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak und Ammonium durch Jod vergleiche Guthrie, Chem. Centralbl. 1864, S. 36. Derselbe stellte Jodammoniumjodid: $(H_3JN)J$ dar. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 352.

entsteht beim Auflösen von Jod in Königswasser; schüttelt man die verdünnte Lösung mit Aether, so nimmt dieser es auf. Wäscht man die Aetherlösung einigemal mit Wasser und lässt man sie dann verdunsten, so bleibt das Chlorid zurück (Bunsen). — Sehr rein soll es auch durch Erhitzen von 1 Thl. Jod und 4 Thln. chlorsaurem Kali in einer Retorte erhalten werden. Es entwickelt sich Sauerstoffgas und das Chlorid geht über; in der Retorte bleiben jodsaures und überchlorsaures Kali zurück.

Das Jodchlorid ist eine dickflüssige rothbraune sehr flüchtige Flüssigkeit. Es riecht stechend nach Chlor und Jod, sein Dunst reizt die Augen heftig, es schmeckt beissend und stark zusammenziehend und färbt die Haut braun. In Wasser gebracht entsteht unter Ausscheidung von kleinen Jodkrystallen eine braungelbe Lösung. Von Weingeist und Aether wird es leicht gelöst, die Lösungen sind braunroth. Mit den wässrigen Lösungen der alkalischen Metalloxyde (Kali, Natron u. s. w.) giebt es Chlormetalle und Jodsäure-Salze unter Ausscheidung von Jod [6 (KaO,HO) und 5 JCl geben: 5 KaCl und KaO, JO_5 und 4 J und 6 HO]. Das ausgeschiedene Jod verschwindet aber begreiflich bei einem Ueberschusse der alkalischen Basen, indem Jodmetall und Jodsäure-Salze entstehen. Mit Ammoniakflüssigkeit giebt das Chlorid sogenannten Jodstickstoff und Chlorammonium.

Wird Jod in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt und dann ein rascher Strom trocknen Chlorgases in den Joddampf geleitet, so findet man nach dem Erkalten in der Vorlage, als welche ein Stöpselglas dienen kann, schön rothbraune Krystalle. Um diese sicher zu erhalten, muss die Retorte hinreichend erwärmt werden, der Strom Chlorgas ein lebhafter sein, und darf dieser nicht länger andauern, als bis das Jod aus der Retorte verschwunden ist. Der obere Theil der Retorte, der Hals derselben und die Vorlage müssen während der Operation von einem dicken rothbraunen Dampfe erfüllt sein; dies ist das Zeichen des Gelingens des rasch verlaufenden Processes.

Die Krystalle haben, nach Trapp, gleiche Zusammensetzung mit dem flüssigen Jodchloride, stellen also eine Modification des Chlorids dar. Die oft zolllangen Prismen und Tafeln sind schön hyacinthroth, sehr glänzend, durchsichtig. Sie schmelzen bei 25° C. zu einer rothbraunen dickflüssigen Flüssigkeit, sind sehr flüchtig, ihr Dunst ist höchst unangenehm reizend. Von Wasser werden sie unter Abscheidung von Jod gelöst; Weingeist und Aether lösen sie leicht zu rothbraunen Lösungen.

Jodterchlorid (Jodsuperchlorür, Dreifach-Chlorjod), Formel: JCl_3. — Dies Chlorid wird erhalten, wenn man zu Jod trocknes Chlorgas so lange leitet, bis es in einen krystallinischen Körper von schön gelber Farbe, das fragliche Chlorid, verwandelt ist. Es entsteht auch bei der Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffsäuregase auf gepulverte Jodsäure (JO_5 und 5 HCl geben: 5 HO und 2 Cl und JCl_3) und scheidet sich aus, wenn man zu einer Lösung von Jodsäure in Salzsäure concentrirte Schwefelsäure giebt.

Das Terchlorid zerfliesst äusserst schnell, riecht höchst durchdringend, stechend, der Dunst reizt zu Thränen und Husten. Es schmilzt bei 25° C., erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln. Nach Trapp lässt es sich zu Nadeln sublimiren; in den Gefässen, worin es aufbewahrt wird, bilden sich mit der Zeit durchsichtige rhombische Tafeln. Wasser, Weingeist und

Aether lösen es zu gelben Lösungen. Die wässrige Lösung enthält es unzersetzt, denn sie giebt an Schwefelkohlenstoff kein freies Jod ab, färbt diesen nicht roth, was aber auf Zusatz von Alkali geschieht, weil dann Jodmetall und Jodsäure-Salz entstehen, unter Ausscheidung von Jod, das auf vermehrtem Zusatz von Alkali verschwindet (Otto).

Jodquaterchlorid (Vierfach-Chlorjod); Formel: JCl_4. — Kleine rothe, höchst zerfliessliche Octaëder, welche in jahrelang aufbewahrtem Jodchlorid (Einfach-Chlorjod) entstanden waren, fand Kämmerer[1]) aus diesem Chloride bestehend. Es hatte also Umsetzung stattgefunden: $4\,JCl = JCl_4$ und $3\,J$, das Jod war aber in dem überschüssigen Chloride gelöst geblieben.

Suspendirt man Jod in 4 bis 10 Thln. Wasser und leitet man Chlorgas durch die Flüssigkeit, so lange dasselbe noch aufgenommen wird, so entsteht kein Superchlorid: JCl_5, sondern nur Superchlorür: JCl_3, da auf Zusatz von Alkalilauge, oder von Lösungen kohlensaurer Alkalien, die Bildung von Jodsäure-Salz und Chlormetall unter Abscheidung von Jod erfolgt [$5\,JCl_3$ und $18\,(KaO, HO)$ geben: $15\,KaCl$ und $3\,(KaO, JO_5)$ und $2\,J$ und $18\,HO$). Wird das Jod in ohngefähr 20 Thln. Wasser suspendirt und Chlor durch diese Flüssigkeit geleitet, so entsteht eine farblose Lösung, welche beim Neutralisiren Jodsäure-Salz und Chlormetall liefert, ohne dass sich Jod ausscheidet und welche deshalb als eine Lösung des Superchlorids: JCl_5 angesehen werden kann, welche aber wahrscheinlicher schon Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, die in sehr verdünnter Lösung neben einander bestehen, in concentrirter Lösung sich theilweis zu Chlorjod umsetzen.

Verbindungen mit Brom.

Balard giebt an, dass Jod mit wenig Brom eine starre Verbindung liefere, welche sich in rothbraunen Dämpfen verflüchtige und zu rothbraunen, farrenkrautartig gruppirten Krystallen sublimiren lasse, dass bei Anwendung von mehr Brom eine dunkelbraune Flüssigkeit entstehe. Löwig sagt, dass die letztere sich in Wasser löse, mit Zurücklassung von etwas überschüssigem Jod, dass die Lösung bleichend wirke und mit Alkalien Brommetall und Bromsäure-Salz gebe. Danach kann sie eine Lösung des Superbromids: JBr_5 sein, aber man muss berücksichtigen, dass ein Gemenge von niederen Bromiden und Brom sich wie höheres Bromid verhalten wird. Die starre Verbindung ist möglicherweise das Bromid: JBr. Wenn man die flüssige Verbindung mit etwas Wasser einer Temperatur unter dem Gefrierpunkte des Wassers aussetzt, so entstehen braungelbe Krystalle oder eine krystallinische Masse, ein Bromjodhydrat, das bei $+ 4^0$ C. sich in zwei Flüssigkeiten trennt, in Bromjod und eine wässrige Lösung von Bromjod; beim Erkalten entsteht wieder die krystallinische Verbindung.

Rückblick auf Chlor, Brom und Jod. — Wie oft genug gesagt, bilden die drei Elemente eine ausgezeichnete chemische Gruppe. Chlor

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 83.

und Jod sind die äussersten Glieder der Gruppe, Brom steht zwischen beiden, seine Eigenschaften, sein Verhalten sind das Mittel von denen des Chlors und Jods. Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, Jod ist starr, Brom ist flüssig. Das specifische Gewicht (die Dichte) des Chlorgases ist 2,47, das des Bromdampfs 5,39, das des Joddampfs 8,71 gefunden worden; das specifische Gewicht des Bromdampfs ist das mittlere von dem des Chlorgases und Joddampfs; $\frac{2,47 + 8,71}{2} = 5,39$. Da gleiche Volumina der drei Elemente gleichen Atomen entsprechen, so ist das Atomgewicht des Broms (80), das Mittel aus dem Atomgewichte des Chlors (35,5) und dem Atomgewichte des Jods (127); $\frac{35,5 + 127}{2} = 81,25$ [1]). Das specifische Gewicht des starren Jods ist zu 4,95, das des starren Broms zu 3,18 gefunden worden; das des starren Chlors ist nicht gekannt, es muss aber etwas grösser sein als das des flüssigen Chlors, welches 1,3 gefunden ist, wohl nicht niedriger als 1,4. Das specifische Gewicht des Broms ist also das mittlere des Jods und Chlors; $\frac{4,95 + 1,4}{2} = 3,17$. Dividirt man die Atomgewichte der drei Elemente durch die resp. specifischen Gewichte, so erhält man für Chlor: $\frac{35,5}{1,4} = 25$, für Brom: $\frac{80}{3,18} = 25$, für Jod: $\frac{127}{4,95} = 25$. Die Zahlen drücken die relativen Atomvolumina im starren Zustande aus, sie sind gleich; daher die Isomorphie der Verbindungen der drei Elemente (Seite 639).

Das Vereinigungsstreben zwischen den drei Elementen und anderen, positiveren Elementen ist sehr gross, aber das des Chlors ist das stärkste, das des Jods das schwächste, das des Broms das mittlere. Sie bilden mit Wasserstoff analoge gasförmige in Wasser sehr lösliche Wasserstoffsäuren, mit Metallen analoge Salze (Haloidsalze). Die Chlorwasserstoffsäure ist sehr beständig, die Jodwasserstoffsäure leicht zersetzbar, die Bromwasserstoffsäure hält das Mittel. Aus der Jodwasserstoffsäure und den Jodmetallen wird das Jod durch Brom abgeschieden, aus der Bromwasserstoffsäure und den Brommetallen das Brom durch Chlor deplacirt. Die Silberverbindungen der drei Elemente treten als käsige, in Säuren unlösliche Niederschläge auf; das Chlorsilber ist weiss, das Jodsilber gelb, das Bromsilber gelblichweiss; das erstere ist leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit, das zweite ist nicht löslich darin, das dritte etwas löslich. Bromsilber mit einer Lösung von Jodkalium digerirt, wird zu Jodsilber, indem Bromkalium entsteht, in Folge des starken Vereinigungsstrebens zwischen Brom und Kalium; auf gleiche Weise wird Chlorsilber durch eine Lösung von Bromkalium zu Bromsilber, indem Chlorkalium sich bildet. So liesse sich noch vielfach durch Beispiele zeigen, dass wie gesagt, das Brom das Mittel hält zwischen Chlor und Jod.

[1]) Dass die Zahl nicht völlig mit der gefundenen übereinstimmt, darf man auf Rechnung der nicht völlig genauen Atomgewichtsbestimmungen bringen.

Fluor.

Zeichen: Fl oder F. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 19 oder 237,5. — Specifisches Gewicht des Gases, berechnet, 1,313 (Luft = 1), 1,1875 (Sauerstoffgas = 1), 19 (Wasserstoffgas = 1). — Nimmt man 1 Vol.-Atom Fluor = 118,75 (O = 100), so erhält das Aequivalent (237,5) das Zeichen Fl oder F (Doppelatom, Aequivalent-Atom).

Im Jahre 1670 bemerkte Schwankhardt in Nürnberg, dass man mittelst Schwefelsäure (Vitriolöl) und des Minerals Flussspath in Glas ätzen könne. Scheele, welcher sich 1771 mit einer Untersuchung über den Flussspath beschäftigte, fand, dass diese Wirkung von einer eigenthümlichen Säure herrühre, die aus demselben durch die Schwefelsäure frei gemacht wird. Als man später, nach Lavoisier, alle Säuren für Sauerstoffverbindungen hielt, versuchten Gay-Lussac und Thénard (1810) das Radical der Flusssäure, das mit dem Sauerstoff verbundene Element abzuscheiden, aber ohne Erfolg. Einige Jahre darauf sprach Ampère die Ansicht aus, die Flusssäure sei als eine der Chlorwasserstoffsäure analoge Wasserstoffsäure anzusehen und seit dieser Zeit wird in der Säure ein dem Chlor ähnliches Element angenommen, das man Fluor genannt hat (von *Spathum fluoricum*, Flussspath). Ampère brachte übrigens für das Element den Namen Phtor, als kürzer, in Vorschlag, abgeleitet von φϑόϱιος, zerstörend, und Bezug habend auf die ätzende Wirkung der Flusssäure, der Fluorwasserstoffsäure.

Der Flussspath ist Fluorcalcium: CaFl, er findet sich ziemlich häufig und sehr rein in der Natur, er bildet deshalb gewöhnlich den Ausgangspunkt zur Darstellung der Fluorverbindungen. Ausser ihm ist als fluorhaltiges Mineral besonders noch der Kryolith bemerkenswerth, die Verbindung von Fluornatrium und Fluoraluminium: $3\,NaFl, Al_2Fl_3$. Kleinere Mengen von Fluorverbindungen kommen in verschiedenen Mineralien vor, so in dem Apatit, dem phosphorsauren Kalk der ältesten Formation, und in den daraus entstandenen Phosphoriten. In den Knochen und namentlich in dem Email der Zähne ist Fluorcalcium schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden, es musste also in den Pflanzen enthalten sein und in der Milch, dem Typus der Nahrungsmittel, dem Gemische von Allem, was der Körper der Säugethiere zur Ernährung bedarf, und Wilson hat es darin gefunden. Auch in dem Meerwasser ist es vorhanden, ja wahrscheinlich in jedem Wasser. Das Fluor ist gewiss eben so verbreitet, wie Chlor, Brom, Jod, aber es lässt sich weniger leicht als diese erkennen und nachweisen.

Das Fluor ist dadurch von besonderem Interesse, dass man es im freien, isolirtem Zustande nicht, oder doch so gut wie nicht kennt. An der

Existenz desselben darf man deshalb nicht zweifeln; der Flussspath enthält bestimmt ein von den anderen bekannten Elementen verschiedenes Element, das man eben Fluor genannt hat und so sind viele andere Verbindungen des Elements sehr gut gekannt. Die Versuche, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden und frei zu erhalten, scheitern an der grossen Neigung desselben, sogleich wieder Verbindungen einzugehen. Begreiflich haben sich sehr viele Chemiker mit seiner Darstellung beschäftigt. Alle fanden, dass es ein Gas sei und dass es das Wasser sehr energisch zersetze, den Sauerstoff desselben deplacire, mit dem Wasserstoff Fluorwasserstoffsäure bilde. Jedenfalls muss also bei den Versuchen, es abzuscheiden, Feuchtigkeit ausgeschlossen sein. Es ist auch wahrscheinlich, dass es sich mit allen Metallen direct verbindet, bei Temperaturen, welche das Bestehen des betreffenden Fluormetalls zulassen. Ob es aber zersetzend auf Glas wirkt oder nicht, ob also Glasgefässe bei seiner Darstellung anwendbar sind oder nicht, darüber sind die Angaben ganz widersprechend.

Schon Davy[1]) versuchte das Fluor abzuscheiden. Er leitete über Fluorsilber: AgFl, das sich in einer Glasröhre befand, bei höherer Temperatur einen Strom Chlorgas. Es entstand Chlorsilber, es musste also Fluor aus dem Fluorsilber freigeworden sein, aber er erhielt nur Sauerstoffgas, indem das Fluor, wie er meinte, an den Kiesel und das Natrium des Glases getreten war, den Sauerstoff der Kieselsäure und des Natrons des Glases deplacirt hatte. Möglich indess, dass sich, in Folge des Vorhandenseins von Feuchtigkeit im Fluorsilber und Chlorgase, Fluorwasserstoffsäure durch Zersetzung des Wassers gebildet hatte und diese auf das Glas zersetzend wirkte. Als Davy den Versuch in einem Platingefässe wiederholte, zeigte sich das Metall mit Fluorplatin bedeckt. Später empfahl er Gefässe von Flussspath zur Darstellung des Fluors.

Baudrimont[2]), welcher bei seinen Versuchen zur Abscheidung des Fluors, ein Gas erhielt, das nicht auf Glas wirkte und das er für Fluorgas nahm, erhitzte dann ein Gemisch von Flussspath, Braunstein und Schwefelsäure in einer Glasröhre, schlug also denselben Weg ein, welcher zu Chlor, Brom und Jod führt. Das auftretende Gas war, nach ihm, ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäuregas, Fluorkieselgas und Fluorgas, die er nicht trennte. Er beschreibt das Fluor als ein gelbbraunes Gas, vom Geruch nach Chlor und gebranntem Zucker, das bleichend wirke, Glas nicht angreife, aber sich direct mit Gold verbinde.

Die Gebrüder Knox[3]) führten den Vorschlag Davy's aus, Gefässe von Flussspath zur Darstellung des Fluors zu benutzen. Der Flussspath lässt sich bohren, drechseln, überhaupt zu Gefässen verarbeiten, und da er eine Fluorverbindung ist, so kann begreiflich Fluor nicht auf denselben wirken. Sie brachten in ein Gefäss aus Flussspath, das mit einer Platte aus demselben Material verschlossen werden konnte, trocknes Fluorquecksilber, leiteten dann trocknes Chlorgas in dasselbe, legten die Platte auf und erhitzten den Boden des Gefässes. Es entstand Quecksilberchlorür und das Gefäss enthielt ein gelbgrünes Gas, das an der Luft keine Nebel bildete, also frei war von Fluorwasserstoffsäuregas und das doch eine aufgelegte Glasplatte stark angriff. Danach würde also das Fluor selbst schon

[1]) Gilbert's, Ann. Bd. XXXV, 452. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 447. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 118.

zersetzend auf das Glas einwirken [1]). Später versuchte S. J. Knox [2]) die Zerlegung der Fluorwasserstoffsäure und des Fluorbleies durch eine galvanische Batterie. Es resultirte ein farbloses, nicht bleichendes, auch nicht auf Gold und Platin wirkendes Gas, das also wahrscheinlich kein Fluorgas war.

Auch Louyet [3]) versuchte die Zersetzung von Fluormetallen, namentlich von Fluorquecksilber durch Chlorgas in einem passenden Gefässe aus Fluorcalcium. Nachdem das Fluormetall in das Gefäss gebracht, dies dann mit Chlorgas gefüllt und mit einem Stöpsel aus Flussspath verschlossen worden war, wurde die Zersetzung durch viertelstündiges Erhitzen bewerkstelligt. Den gasförmigen Inhalt liess er dann in kleine Gefässe aus Flussspath treten. Diese bestanden aus vierseitigen, 8 Centimeter hohen, 4 Centimeter dicken Stücken Flussspath, in welche eine cylindrische, 2 Centimeter weite Höhlung ausgebohrt war. In diese Höhlung passte genau ein Cylinder von Flussspath, so dass er dieselbe ganz ausfüllte. An zwei gegenüberstehenden Seiten der Gefässe befanden sich Oeffnungen mit eingekitteten durchsichtigen Flussspathplatten, um die Beschaffenheit des Inhalts beobachten zu können. Die Füllung der Gefässe wurde auf die Weise bewerkstelligt, dass er dieselben auf die Mündung des Entwickelungsgefässes stellte, den Cylinder in dies fallen liess, wo dann ein gleiches Volumen des gasförmigen Inhalts dafür eintrat. Die Gefässe wurden dann mit einer Flussspathplatte verschlossen. Das erhaltene Gas war farblos, von eigenthümlichem Geruche, bleichte nicht, griff Glas nicht oder doch nur schwach an, zersetzte aber das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und verband sich mit allen Metallen, Gold und Platin ausgenommen.

Kämmerer [4]) liess in einer luftleer gemachten zugeschmolzenen Glasröhre bei einer Temperatur von 70 bis 80° C. Jod auf wasserfreies Fluorsilber 24 Stunden lang einwirken. Das Jod war dann vollständig verschwunden, der gasförmige Inhalt der Röhre farblos. Das in eine Röhre über Quecksilber gebrachte Gas, nach Kämmerer Fluorgas, wurde von einer Kalihydratkugel vollständig absorbirt und es zeigte sich, dass der in Folge der Bildung von Fluorkalium aus dem Kali deplacirte Sauerstoff zur Bildung von Kaliumsuperoxyd verwandt worden war. Danach verbindet sich Fluorgas nicht direct mit Quecksilber, was allerdings auffallend erscheint.

Phipson [5]) beschreibt das Fluorgas als ein farbloses, nach Austern riechendes, bleichendes Gas, das ohne Wirkung auf Glas sei, aber das Wasser rasch zersetze. Es soll auftreten, wenn man ein Gemisch von Flussspath, übermangansaurem Kali und Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, ebenso beim Erhitzen eines Gemenges von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure. Wird in eine Lösung von Fluorsilber Chlorgas geleitet, so scheidet sich, nach Phipson, ein Gemenge von Fluorsilber (?) und Chlorsilber ab und aus der Flüssigkeit entwickelt sich Sauerstoffgas, in Folge der Wirkung des freigemachten Fluors auf das Wasser [6]).

[1]) Finkener giebt an, dass Fluorquecksilber nicht wasserfrei sei. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 143. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 172. — [3]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 321. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 457. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 63. — [6]) Vergleiche ferner Pfaundler, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 142 und Kämmerer, ebendas. Bd. XC, S. 191.

Auch nach Prat [1]) soll das Fluor ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas sein, dass die Nasenschleimhaut, aber nicht die Athmungsorgane angreife. Es bilde an der Luft Nebel, zerstöre organische Stoffe, wirke daher bleichend, zersetze das Wasser und die Wasserstoffsäuren, in Folge seines grossen Vereinigungsstrebens zum Wasserstoff. Es verbinde sich direct mit den meisten Metallen, namentlich auch mit Quecksilber und Silber, auch mit Kiesel und Bor, wirke aber nicht auf Kieselsäure und Silicate, könne daher, bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit, in Glasgefässen aufbewahrt werden. Man soll Fluorgas, durch Einwirkung von Silber auf gewisse Verbindungen des Fluors mit Chlor, Brom und Jod, in völlig trocknen Gefässen erhalten.

Fremy giebt an, durch Einwirkung von Sauerstoffgas und von Chlorgas auf Fluorcalcium, das in einer Platinröhre zum starken Glühen erhitzt war, ein Gas erhalten zu haben, das von Kalilauge absorbirt wurde und Glas heftig angriff und ein eben solches Gas lieferte ihm die Zersetzung des in einer Platinretorte schmelzenden Fluorkaliums durch eine galvanische Batterie. Das Gas schied Jod aus Jodmetallen ab und zersetzte das Wasser. Die Möglichkeit, in Platinapparaten freies Fluor auf angegebene Weise zu erhalten, ist darin begründet, dass Fluorplatin bei Glühhitze zersetzt wird, also dabei nicht dauernd entstehen kann; aber das Platin wird sehr bald zerstört.

Wie schon oben gesagt ist, wird das Fluor den Halogenen zugezählt. Seine Verbindung mit Wasserstoff, die Fluorwasserstoffsäure, ist in der That das Analogon der Chlorwasserstoffsäure, sie ist besonders durch die zerstörende Wirkung auf Glas charakterisirt. Die Verbindungen mit den Metallen, die Fluoride, sind Haloidsalze; Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Fluorwasserstoffsäure. Die Fluoride der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser, die der meisten anderen Metalle unlöslich oder schwerlöslich, aber man merke, dass Fluorsilber leicht löslich, selbst zerfliesslich ist, während Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber unlöslich sind, und dass Fluorcalcium unlöslich ist, während Chlorcalcium, Bromcalcium, Jodcalcium sehr löslich, sogar zerfliesslich sind. Dadurch entfernt sich das Fluor schon bedeutend von den anderen Halogenen. Dass die Fluormetalle nicht Sauerstoffverbindungen seien, wie man wohl glaubte, dafür spricht besonders die oben erwähnte, von Fremy ausgeführte Zersetzung des Fluorcalciums durch Sauerstoff.

Das Atomgewicht, Aequivalent, des Fluors findet sich aus der ermittelten Zusammensetzung eines Fluormetalls. Meistens ist als Fluormetall das Fluorcalcium, der Flussspath, gewählt worden. Es giebt mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, schwefelsauren Kalk, aus welchem sich die Menge des Calciums berechnen lässt. Alle Chemiker stimmen aber darin überein, dass die Zersetzung äusserst schwierig vollständig erfolge. Louyet [2]) erhielt aus 100 Fluorcalcium im Mittel 174,36 schwefelsauren Kalk. Nach der Formel CaO, SO_3 und wenn $Ca = 20$, $S = 16$, $O = 8$ ist das Aequivalent des schwefelsauren Kalks 68 und sind also in 174,36 Gewichtstheilen 51,28 Gewichtstheile Calcium enthalten. 100 Fluorcalcium bestehen daher, nach Louyet's Versuchen, aus 51,28 Calcium und 48,72 Fluor. Auf 20 Cal-

[1]) Aus Gorup-Besanez Lehrbuch der Chemie; ich habe die Abhandlung von Prat nicht finden können. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 104.

cium (1 Aeq.) kommen 19 Fluor, welche Zahl das Atomgewicht oder Aequivalent repräsentirt, wenn das Fluorcalcium die Formel CaFl erhält. — Auch Dumas [1]) kam durch die Analyse des Fluorcalciums, Fluornatriums und Fluorkaliums zu der Zahl 19, ebenso de Luca [2]) durch die Analyse des Fluorcalciums.

Zur Erkennung und Bestimmung des Fluors. — Zur Erkennung des Fluors in den Fluormetallen wird stets die glasätzende Wirkung der Fluorwasserstoffsäure benutzt, welche Säure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Fluormetalle auftritt. Man rührt die auf Fluor zu untersuchende Substanz, fein gepulvert, in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure an, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, die mit Wachs oder mit Aetzgrund dünn überzogen ist [3]), in welche man einige Züge gravirt hat. Man lässt die gravirte Platte längere Zeit, bis zu 12 Stunden, auf dem Tiegel, dessen Boden man von Zeit zu Zeit mit einer sehr kleinen Flamme erwärmen kann. Enthielt die Substanz Fluor, so zeigen sich die gravirten Züge auf der Glasplatte vertieft, nachdem man den Wachsüberzug mit warmem Terpentinöl und Fliesspapier entfernt hat. War die Menge des Fluors sehr klein, so ist die Aetzung nicht sogleich zu erkennen, sie wird aber sichtbar, wenn man das Glas anhaucht. Auf diese Weise lässt sich das Fluor in vielen fluorhaltigen Mineralien, in dem Email der Zähne, den Knochen, dem Sinter der Mineralwässer u. s. w. erkennen. Enthalten die zu prüfenden Substanzen Verbindungen, welche von Essigsäure gelöst werden, so kann man diese vorher durch verdünnte Essigsäure ausziehen und so die Fluorverbindung gleichsam concentriren (Knochen, Sinter). Erhitzt man die auf Fluor zu prüfende Substanz, mit zweifach schwefelsaurem Kali gemengt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre sehr stark, am besten mittelst des Gasgebläses, so wird das Innere der Röhre angeätzt.

Das Vorkommen relativ grösserer Mengen von Kieselsäure (Silicaten) neben Fluor in den zu prüfenden Substanzen, verhindert die eben beschriebene Reaction, weil dann die, durch die Schwefelsäure entwickelte Fluorwasserstoffsäure, mit der Kieselsäure sich zu Wasser und Fluorkiesel umsetzt, weil dann also nicht Fluorwasserstoffsäuregas, sondern Fluorkieselgas auftritt, das nicht glasätzend wirkt. Beim Vorhandensein nicht zu grosser Mengen von Kieselsäure (Silicaten) zeigt sich indess meistens eine Spur von Aetzung, die aber oft erst beim Anhauchen des Glases sichtbar wird. Liegt eine ausreichende Menge der zu prüfenden Substanz vor, so kann man diese, mit Schwefelsäure übergossen, in einem kleinen Gasentwickelungsapparate erhitzen (eine Glasröhre ist dazu geeignet, Seite 235) und das auftretende Gas in Wasser leiten, in welchem dann Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht, bei nicht zu kleinen Mengen von Fluorkiesel unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Die Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, greift Glas an und giebt eingedampft mit Kalisalzen und Barytsalzen einen Niederschlag (siehe Kieselfluorwasserstoffsäure).

Sehr kleine Mengen von Fluor in Silicaten lassen sich auf folgende

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 28. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 254. — [3]) Weisses Wachs wird auf der hinreichend, nämlich bis zum Schmelzen des Wachses, erwärmten Platte gleichmässig verbreitet. Ueber Aetzgrund siehe bei Fluorwasserstoffsäure.

Weise erkennen. Man schiebt in eine an beiden Seiten offene Glasröhre ein rinnenförmig, fast cylindrisch gebogenes Stück Platinblech so ein, dass die Hälfte desselben sich ausserhalb der Röhre befindet, und erhitzt die auf das Blech gebrachte Substanz mit der Löthrohrflamme so, dass die flüchtigen Producte in die Glasröhre getrieben werden. Das Innere der Röhre zeigt sich dann geätzt, besonders da, wo Tropfen Feuchtigkeit eingetrocknet sind (Smithson). H. Rose empfiehlt, die Substanz für diesen Versuch mit geschmolzenem Phosphorsalze zu mengen. Es mag noch bemerkt werden, dass Fluorwasserstoffsäure den rothen Farbestoff des Fernambuckholzes gelb färbt, dass man bei den beschriebenen Versuchen zur Auffindung des Fluors, in die Glasröhre einen Streifen mit Fernambuckabkochung getränktes Papier einschieben kann.

Die quantitative Bestimmung des Fluors hat oft sehr grosse Schwierigkeiten [1]). Aus Lösungen von Fluormetallen, z. B. Fluorkalium und Fluornatrium, oder von Fluorwasserstoffsäure, wird das Fluor als Fluorcalcium durch Chlorcalcium oder salpetersauren Kalk gefällt. Sind die Lösungen sauer, so darf man sie nicht mit Ammoniak neutralisiren, sondern man muss dazu kohlensaures Natron anwenden und dem Niederschlage nach dem Glühen den beigemengten kohlensauren Kalk durch Essigsäure entziehen. Unlösliche Fluoride pflegt man durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zerlegen und so eine Lösung darzustellen, welche Fluorkalium oder Fluornatrium enthält. Fluorcalcium wird auf diese Weise nur bei Zusatz von Kieselsäure vollständig zersetzt; aus der Lösung fällt man dann zunächst die noch vorhandene Kieselsäure durch kohlensaures Ammon und hierauf das Fluor durch ein Kalksalz als Fluorcalcium. So operirt man auch bei der qualitativen Untersuchung auf Fluor, wenn Substanzen vorliegen, die durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerlegt werden. In dem Niederschlage (Fluorcalcium) wird dann das Vorhandensein von Fluor constatirt. In vielen Fällen wird begreiflich das Fluor aus dem Verluste bestimmt.

Verbindungen des Fluors.

Es fehlen unter den Verbindungen des Fluors alle die, den Verbindungen der übrigen Halogene (Chlor, Brom, Jod) entsprechenden Verbindungen, welche nur bei der Einwirkung der freien Halogene auf andere Körper entstehen; sie fehlen, weil uns das Fluor im freien Zustande nicht, oder doch nicht in grösserer Menge zu Gebote steht. Es ist daher keine einzige Sauerstoffverbindung (Sauerstoffsäure) des Fluors gekannt. Man erinnere sich, dass unterchlorige Säure und Chlorsäure bei der Einwirkung von Chlor auf Sauerstoffbasen gebildet werden und dass die übrigen Säuren des Chlors aus dem chlorsauren Kali erhalten werden. Mit Wasserstoff giebt das Fluor die der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Fluorwasserstoffsäure, welche, wie jene, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Fluormetall zu erhalten ist. Die Fluorwasserstoffsäure dient dann als Ausgangspunkt für die Bereitung der Fluormetalle und manche andere

[1]) H. Rose, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 309, ferner die analytischen Werke.

Verbindungen des Fluors. Die Verbindung des Fluors mit Schwefel will Davy als eine rauchende Flüssigkeit durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel in Platingefässen erhalten haben.

Verbindung mit Wasserstoff.

Fluorwasserstoffsäure, Flusssäure. — Formel: HFl. — Aequivalent: 20 oder 250. — In 100: Wasserstoff 5, Fluor 95.

Das Historische über diese Säure, welche durch ihre Eigenschaft, das Glas zu ätzen, von grossem Interesse ist, wurde schon oben Seite 798 im Allgemeinen mitgetheilt. Schwankhardt beobachtete im Jahre 1670, dass man mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas ätzen könne. Im Jahre 1771 erkannte Scheele, dass diese Wirkung einer besonderen, aus dem Flussspathe entwickelten Säure zukomme, die er Flussspathsäure nannte. Wenzel stellte zuerst die reinere Säure dar, indem er geeignete Metallgefässe benutzte, denn die von Scheele erhaltene Säure war grösstentheils Kieselflusssäure, da er in Glasgefässen operirte. Die Eigenschaften der Säure wurden von Gay-Lussac und Thénard (1810) genau studirt, aber man hielt die Säure für eine Sauerstoffsäure. Die Ansicht, dass sie eine Wasserstoffsäure sei, sprach zuerst Ampère aus, und diese Ansicht hat jetzt allgemeine Geltung.

Die Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses ätzend saures Gas, das von Wasser in sehr bedeutender Menge aufgenommen wird, dem Chlorwasserstoffsäuregas sehr gleicht. Das übliche Verfahren, die Säure zu erhalten, ist, Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen. Die Wirkung des Schwefelsäurehydrats auf das Fluorcalcium ist gleich der Wirkung dieser Säure auf Chlornatrium, wobei Chlorwasserstoffsäure resultirt:

$$HO, SO_3 \text{ und } CaFl \text{ geben: } CaO, SO_3 \text{ und } HFl.$$

Der Sauerstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure tritt an das Calcium, giebt damit Kalk, der sich mit der Schwefelsäure verbindet, der Wasserstoff des Wassers geht an das Fluor. Da zur Bildung der Fluorwasserstoffsäure aus Fluorcalcium Wasser erforderlich ist, so kann begreiflich wasserfreie Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) keine Wirkung auf Flussspath ausüben und Kuhlmann hat dies durch den Versuch bestätigt. Enthielte der Flussspath eine Sauerstoffsäure an Kalk gebunden, so würde dieselbe eben so gut durch wasserfreie Schwefelsäure wie durch Schwefelsäurehydrat daraus abgeschieden werden.

Da die Fluorwasserstoffsäure, oder Flusssäure, wie sie gewöhnlich genannt wird, das Glas angreift, zerstört, so kann die Zersetzung des Flussspaths durch Schwefelsäure nicht in Glasgefässen ausgeführt und die Säure nicht in Glas aufgefangen und aufbewahrt werden. Man muss Gefässe von Platin oder Blei anwenden. Auf Platin übt die Säure keine Wirkung aus, auf Blei nur eine geringe, weil Fluorblei unlöslich ist, weil also sogleich ein schützender Ueberzug auf dem Metalle entsteht. Recht gut geeignet für die Bereitung einer Lösung der Säure ist die in Fig. 185 abgebildete bleierne, mit einem Abzugsrohre von Platin versehene Destillirblase. Man bringt in den unteren Theil derselben concentrirte Schwefelsäure und rührt in diese, mittelst eines Platinspatels, kieselsäurefreien gepulverten Fluss-

spath in solcher Menge ein, dass die Masse noch völlig flüssig bleibt [1]), setzt den oberen Theil auf, verstreicht die Fuge mit einem Kitte, z. B. aus Roggenmehl und Wasser, und erwärmt nun gelinde den Boden der Blase mittelst einer kleinen Flamme. Nach einiger Zeit tritt aus dem Platinrohre ein saures Gas hervor, das an der Luft starke Nebel bildet, äusserst scharf und ätzend ist und welches, wenn es die Hände des Arbeitenden trifft, bedenkliche Geschwüre erzeugt. Man stellt dann unter das Platinrohr, schräg, einen Platintiegel, der Wasser enthält und durch Eis abgekühlt wird [2]), und lässt das Rohr die Oberfläche des Wassers eben berühren. — Das Flusssäuregas oder der Flusssäuredampf wird sehr begierig, unter erheblicher Erhitzung, von dem Wasser absorbirt, es entsteht eine mehr oder weniger concentrirte Lösung der Säure.

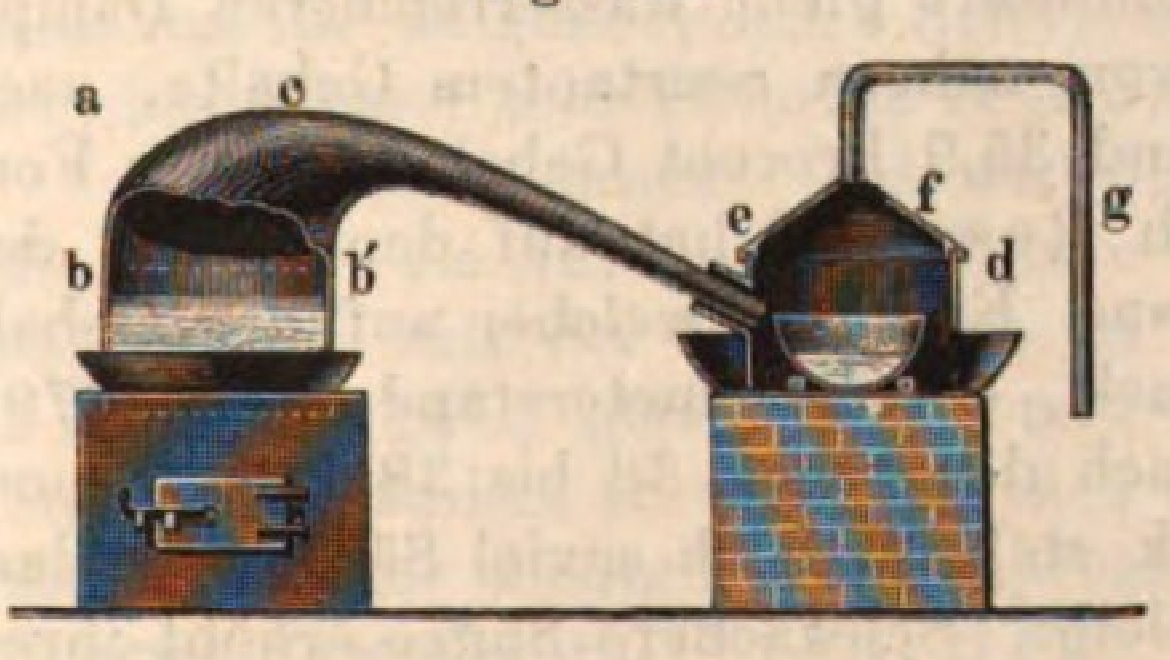
Fig. 185.



Wenn der Flussspath, wie es häufig der Fall ist, Schwefelmetalle enthält, so riecht die erhaltene Säure nach Schwefelwasserstoff und ist trübe von darin schwimmendem fein zertheiltem Schwefel. Man lässt sie dann in dem Tiegel an der Luft stehen, bis der Schwefelwasserstoff zersetzt ist und der Schwefel sich abgelagert hat. Die Aufbewahrung der flüssigen Säure geschieht, nach Städeler's Vorschlage, sehr zweckmässig in Flaschen aus Gutta-Percha, die für diesen Zweck zu haben sind. Weniger sicher wird sie in Glasflaschen aufbewahrt, deren Inneres mit Paraffin überzogen ist. Man bringt das Paraffin in die Flaschen, erhitzt diese bis zum Schmelzen des Paraffins und breitet es aus. Selbstverständlich sind auch Gefässe von Platin zur Aufbewahrung geeignet, nach Regnault auch Gefässe von Silber (?).

Um jede Verunreinigung der Säure bei der Darstellung durch Ueberspritzen zu verhüten, empfiehlt Briegleb den in Fig. 186 abgebildeten Apparat zur Darstellung. Die Blase *a* ist ebenfalls von Blei und besteht, wie die vorige, aus einem unteren und oberen Theile *c* (dem Helme), welche bei *bb'* verkittet werden, nachdem man die Beschickung aus Flussspath und Schwefelsäure eingebracht hat [3]). Das Wesentliche ist die Vorlage *d*, ein Bleigefäss mit seitlicher Tubulatur *e* für den Hals des Helmes und einem konischen übergreifenden Deckel *f*, von dem ein Ableitungsrohr *g* abgeht. In die Vorlage kommt, auf einen Ring von Blei, eine Platinschale, in welcher sich das Absorptionswasser befindet. Sind alle Fugen verstrichen, so beginnt man mit der Entwickelung des Fluorwasserstoff-

Fig. 186.



[1]) Es ist dringend nöthig, nicht zuviel Flussspath zu nehmen, damit nicht die Masse beim Erhitzen fest werde, was zur Folge haben kann, dass das Blei schmilzt.

[2]) Der Tiegel steht in einer Reibschale, in einem Bette von Sand, um ihn schräg stellen und mit Eisstücken umgeben zu können.

[3]) Die Figur, aus Gorup-Besanez, ist insofern nicht richtig, als daraus die zwei Theile der Blase sich nicht ersehen lassen.

säuregases durch Erwärmen der Blase, wozu diese in einer eisernen Schale im Sandbade steht, das durch Kohlenfeuer erhitzt wird. Bei der Einrichtung der Vorlage und Stellung der Platinschale können die aus dem Halse der Blase herabfallenden Tropfen nicht in die Schale fallen, und eben so wenig können die von dem Deckel der Blase herabrieselnden Tropfen in die Schale gelangen, nur das Gas oder der Dampf kommen mit dem Wasser in Berührung und werden von diesem absorbirt. Die Säure wird so völlig frei von Blei erhalten. Die Vorlage kühlt man während der Operation durch kaltes Wasser ab.

Enthält der Flussspath Kieselsäure oder Kieselsäure-Verbindungen (Silicate), so tritt mit dem Fluorwasserstoffsäuregase zugleich Fluorkieselgas auf und die Säure wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure verunreinigt, was allerdings für manche Verwendungen derselben ohne Belang ist. Vermischt man solche Säure mit einem löslichen Kaliumsalze und verdampft man sie in einem Platinschälchen, so löst sich der Rückstand nicht klar in Wasser, sondern es bleibt unlösliches Kieselfluorkalium zurück. Um die Kieselfluorwasserstoffsäure zu entfernen, mischt man der Säure etwas Fluorkalium zu, lässt den Niederschlag von Kieselfluorkalium sich absetzen, giesst die Säure dann ab und destillirt sie aus einer Platinretorte. Man erkennt kieselsäurehaltigen Flussspath daran, dass derselbe, mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, schon in der Kälte ein nebelbildendes Gas ausgiebt, welches Fluorkieselgas ist. Auf reinen Flussspath wirkt die Schwefelsäure in der Kälte nicht ein. Man wird immer gut thun, den Helm des bleiernen Destillirapparates nicht sogleich aufzusetzen, nachdem man den Flussspath und die Schwefelsäure eingebracht hat, sondern erst dann, nachdem das etwa entstandene Fluorkieselgas entwichen, eventuell durch gelindes Erwärmen ausgetrieben ist.

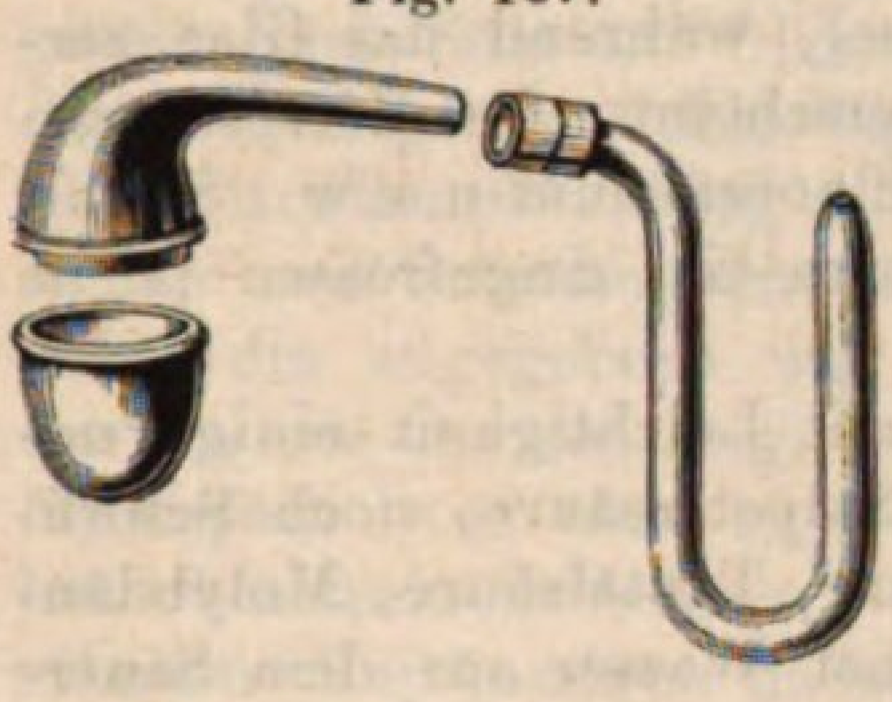
Die wässrige Flusssäure ist eine farblose, äusserst saure, bei starker Concentration an der Luft rauchende und ätzende Flüssigkeit. Sie verhält sich beim Erhitzen ähnlich der Salzsäure; sehr concentrirte giebt beim Erhitzen säurereicheren Dampf, verdünntere giebt wasserreicheren Dampf, in beiden Fällen bleibt eine Säure von nahezu constantem Gehalte, nach Bineau von 1,15 specif. Gewichte und 35,9 Procent Gehalt, was der Formel $HFl + 4$ aq. entspricht. Nach Roscoe[1]) hat auf den Gehalt der rückständigen Säure derselbe Umstand Einfluss, welcher auf den Gehalt der Salzsäure Einfluss hat, der Druck, der Barometerstand (Seite 679). Die zurückbleibende Säure enthält nach demselben 36 bis 38 Proc. Fluorwasserstoffsäure und giebt über Kalk stehend noch soviel Säure ab, dass eine Säure von 32,5 bis 32,7 Proc. bleibt. Schwächere Säure erhöht ihren Gehalt auf 32,2 bis 32,4 Procent; Säure von 32,5 Procent bleibt unverändert.

Wenn man das auf eben beschriebene Weise aus Flussspath und Schwefelsäure entwickelte Gas in eine kleine Flasche von Platin, Gold oder Blei treten lässt, welche durch Eis oder Kältemischung erkältet sind, oder wenn man sie durch eine erkältete U-förmige Röhre von Blei leitet, (Fig. 187) so verdichtet sich in derselben eine farblose, rauchende, saure, ätzende Flüssigkeit von 1,06 specif. Gewicht, die bei ohngefähr 15^0 C. siedet. Auf Zusatz von Wasser erhöht sich das specifische Gewicht

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 218.

und findet bedeutende Erhitzung statt. Man hielt diese Flüssigkeit für das verdichtete Fluorwasserstoffsäuregas, aber Louyet [1]) fand, dass sie wasserhaltige Säure ist. Er liess nämlich den Dampf der Säure über wasserfreie Phosphorsäure gehen, die in einem, mit dem Entwicklungsgefässe durch Kautschuk verbundenen Platinrohre und einer tubulirten Platinvorlage enthalten war, und es zeigte sich, dass die Phosphorsäure, unter bedeutender Erhitzung, Wasser aufnahm und dass das zurückbleibende Gas dann selbst durch eine Kältemischung nicht verdichtet werden konnte. Nach ihm ist daher wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, wie Chlorwasserstoffsäure, ein Gas, welches unter gewöhnlichem Luftdrucke noch nicht bei — 12° C. verflüssigt wird.

Fig. 187.



Auch Fremy sagt, dass mittelst Flussspath und Schwefelsäure wasserfreies Fluorwasserstoffsäuregas nicht zu erhalten sei. Er gewann das wasserfreie Gas durch Glühen aus reinem, völlig entwässertem sauren Fluorkalium: Ka Fl, H Fl in einer Platinretorte. Das Gas konnte in Platin durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden, die sich mit Wasser heftig erhitzte und an der Luft äusserst starke Nebel bildete. Er fand, dass das wasserfreie Gas das Glas angreift, während Louyet das Gegentheil behauptet hatte. Auch dadurch, dass er Fluorblei in einem Platinrohre durch trocknes Schwefelwasserstoffgas erhitzte, erhielt er das wasserfreie Fluorwasserstoffsäuregas.

Wie die wässrige Salzsäure löst auch die wässrige Flusssäure die leichter oxydirbaren Metalle unter Freiwerden von Wasserstoffgas auf, indem Fluormetalle entstehen, aber auch Kupfer, Zinn, selbst Silber, werden, nach Berzelius, unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst. Ungeglühter Kiesel, Bor, Tantal, Zircon, auf welche keine anderen Säuren wirken, werden von ihr aufgenommen. Selbstverständlich giebt sie mit den Metalloxyden Wasser und Fluoride (Fluormetalle).

Die interessanteste und wichtigste Wirkung der Flusssäure ist aber die, welche sie auf die Kieselsäure ausübt. Sie zersetzt sich, wie schon angedeutet, mit der Kieselsäure zu Wasser und gasförmigem Fluorkiesel: 2 H Fl und SiO_2 geben 2 HO und $SiFl_2$. Ist Wasser in hinreichender Menge vorhanden, so verbindet sich der entstandene Fluorkiesel mit Flusssäure zu einer flüssigen verdampfbaren Säure, der Kieselflusssäure (Kieselfluorwasserstoffsäure): $SiFl_2$, H Fl. Trägt man daher Kieselsäure in concentrirte Flusssäure ein, so entweicht, unter heftiger Erhitzung, Fluorkieselgas; ist aber die Flusssäure verdünnt, so entsteht eine klare Lösung von Kieselflusssäure, welche sich beim Eindampfen völlig verflüchtigt. Die höchst feuerbeständige, in manchen Zuständen allen anderen Lösungsmitteln unzugängliche Kieselsäure (z. B. weisser Sand, Quarz, Bergkrystall) wird also von der Flusssäure mit der grössten Leichtigkeit gelöst, und gleichsam verflüchtigt, nämlich in flüchtige Verbindungen verwandelt.

Aber nicht allein die freie Kieselsäure, sondern auch die Kieselsäure in Verbindungen, wie in Mineralien, im Glas, im Porzellan, überhaupt in

[1]) Pharm. Centralblatt. 1847 S. 322.

Silicaten, wird von der Flusssäure auf gleiche Weise angegriffen und die Verbindungen werden dadurch zersetzt. Lässt man einen Tropfen concentrirte Säure auf eine Glasplatte fallen, so erhitzt sich derselbe, fängt an zu sieden und verdampft zum Theil als Fluorkiesel, während das Glas zerfressen und mit einem weissen Pulver bedeckt erscheint, den Zersetzungsproducten des Glases: Kieselfluorkalium, Kieselfluorcalcium u. s. w. Spühlt man diese weg, so erscheint die Stelle des Glases tief eingefressen (siehe übrigens bei Kiesel).

In ähnlicher Weise löst die Flusssäure mit Leichtigkeit einige unlösliche Metallsäuren auf, auf welche weder Salpetersäure, noch Schwefelsäure, noch Salzsäure einwirken, so Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure. Es entsteht auch hierbei Wasser aus dem Sauerstoff dieser Säuren und dem Wasserstoffe der Flusssäure, und es werden Superfluoride der Metalle gebildet, welche sich, bei Gegenwart von Wasser, mit überschüssiger Flusssäure verbinden.

Dass die zerstörende Wirkung der Flusssäure auf Glas, benutzt wird, um das Vorhandensein von Fluor zu erkennen und nachzuweisen, ist Seite 802 besprochen worden. Sie wird aber auch benutzt, um Zeichnungen, Schriftzüge auf Glas, Graduirungen auf Glasröhren zu ätzen. Man überzieht das Glas mit einem Deckgrunde, Aetzgrunde, auf welchen die Flusssäure nicht wirkt. Zu dessen Darstellung werden Mastix, Asphalt und weisses Wachs zusammengeschmolzen, unter Zusatz von etwas Terpentin oder Terpentinöl, um die Harzmasse weniger spröde zu machen. Man empfiehlt 6 Mastix, 1 Asphalt, 1 Wachs. Oder man schmilzt Wachs und Asphalt, von jedem 4 Thle., weisses und schwarzes Pech von jedem 1 Thl., zusammen, so lange, bis eine erkaltete Probe, zweimal bis dreimal gebogen, zerbricht. Der Deckgrund wird entweder in geschmolzenem Zustande mittelst eines Pinsels auf das erwärmte Glas aufgetragen oder man macht sich eine concentrirte Lösung desselben in rectificirtem Terpentinöl (Camphin, auch wohl Benzin), und streicht diese mittelst des Pinsels auf. Bisweilen genügt als schützender Ueberzug weisses Wachs allein, auf das hinreichend erwärmte Glas aufgetragen; man muss dann aber die Leichtschmelzbarkeit des Ueberzugs berücksichtigen. In den Deckgrund werden nun mittelst eines zugespitzten Messingdrahts oder Eisendrahts, die man als Grabstichel gebraucht, die zu ätzenden Zeichnungen gravirt, so dass das Glas an den Stellen völlig bloss zu liegen kommt. Das Aetzen kann entweder mit Flusssäuredampf, oder mit einem flüssigen Gemenge von Flussspath und Schwefelsäure geschehen. Für den ersteren Fall bringt man Schwefelsäure und Flussspath (die erstere in grösserem Ueberschusse), in einen bleiernen Kasten von geeigneter Form, erwärmt diesen bis zum Auftreten des Flusssäuredampfs, und legt dann das zu ätzende Glas darüber [1]). Nach fünf bis funfzehn Minuten ist das Aetzen bewirkt. Der Deckgrund wird mit Terpentinöl entfernt. Will man mit dem flüssigen Gemenge aus Flussspath und Schwefelsäure ätzen, so wird

[1]) Um in den Vorträgen Zeichnungen auf kleineren Glasplatten zu ätzen, benutze ich einen Pappkasten, in dessen Boden sich ein rundes Loch zur Aufnahme eines grossen Platintiegels befindet. Das Loch ist so gross, dass der Tiegel möglichst weit unter dem Kasten hervortritt. Schwefelsäure und Flussspath kommen in den Tiegel, dessen Boden durch eine kleine Flamme erhitzt wird. Die Glasplatte deckt den Kasten.

die gedeckte, zu ätzende Stelle des Glases mit einem Rande aus einer Harzmasse oder aus Deckgrund umgeben, das dünne Gemisch aus Flussspath und, mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure aufgegossen und dann das Glas einer Temperatur von 30 bis 40° C. ausgesetzt, durch Auflegen auf eine warme Stelle oder warme Platte. Bei dem Aetzen mit Säuredampf werden die geätzten Stellen immer undurchsichtig, beim Aetzen mit Schwefelsäure und Flussspath nur dann, wenn die Temperatur dabei die angegebene war, ätzt man bei gewöhnlicher Temperatur, so werden sie durchsichtig. Anstatt des Gemenges aus Schwefelsäure und Flussspath kann man begreiflich auch wässrige Flusssäure anwenden, sie hat aber keinen Vorzug. Will man auf mattem Grunde glänzende und erhabene Zeichnungen haben, so macht man die Zeichnung mit dem zweiten der oben angegebenen Deckgründe, indem man diesen, mit Terpentinöl abgerieben, mittelst einer Feder (nicht Stahlfeder) oder eines Pinsels aufträgt. Nachdem dann die Stelle des Glases, welche matt werden soll, mit dem Harzrande umgeben ist, bringt man das Gemenge von Schwefelsäure und Flussspath auf [1]).

Der Chemiker benutzt ausserdem die Wirkung der Flusssäure auf Kieselsäure zur Analyse der Kieselsäure-Verbindungen, der Silicate (siehe Kieselsäure).

Die quantitative Bestimmung der Flusssäure ist die Bestimmung des Fluors in einem Fluoride (Seite 803). Dass man in Lösungen der reinen Säure den Gehalt an Säure volumetrisch durch Normal-Alkalilösung ermitteln kann, versteht sich von selbst, und es braucht wohl nicht gesagt zu werden, dass sich die Säure dabei in Platingefässen befinden muss.

[1]) Ueber das Graduiren von Röhren siehe: Bunsen, Volumetrische Methoden; über Mattätzen von Glas Chem. Centralbl. 1856, S. 587.

Phosphor.

Zeichen: P oder Ph. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 31 oder 387,5. — Specif. Gewicht des Dampfes: 4,284 (Luft = 1), 3,875 (Sauerstoffgas = 1), 62 (Wasserstoffgas = 1). — Berzelius nahm an, dass bei dem Phosphor wie bei dem Stickstoff, mit dem er den Phosphor verglich, das Aequivalent aus 2 Atomen bestehe (P̶), er gab deshalb dem Phosphor das Atomgewicht: 193,75 (O = 100). — Von der Beziehung zwischen der Dampfdichte und dem Atomgewichte wird bei Phosphorwasserstoff die Rede sein.

Die leichte Entzündbarkeit und das Leuchten, von welchem der Phosphor seinen Namen hat (το φῶς, das Licht; φέρειν tragen; φωσφόρος, Lichtträger), sind Ursache, dass derselbe immer ein Gegenstand von allgemeinem Interesse gewesen ist.

Der Phosphor kommt in der Natur nie im freien Zustande vor; seine Eigenschaften machen es unmöglich, dass er frei blieb, als die Erdrinde entstand, und niemals ist er später aus den zu jener Zeit entstandenen Verbindungen wieder abgeschieden worden. Diese Verbindungen sind Verbindungen der Säure des Phosphors, welche Phosphorsäure genannt wird (PO_5), mit Basen, namentlich mit Kalk. In der ältesten Formation des Mineralreichs findet sich das Mineral Apatit, phosphorsaurer Kalk mit Fluorcalcium oder Chlorcalcium, und aus diesem stammt wahrscheinlich alle Phosphorsäure der Mineralien späterer Formationen her, so z. B. der phosphorsaure Kalk der Phosphorite. Der Wawellit ist wasserhaltige phosphorsaure Thonerde, das Grünbleierz phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei und Fluorblei. Auch in dem jüngsten Zertrümmerungsproducte und Zersetzungsproducte der Mineralien, der Ackererde, fehlen nie kleine Mengen von phosphorsaurem Kalk [1]).

Aus der Ackererde gelangt der Phosphor in die Pflanzen; die Asche derselben enthält oft phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia in reichlicher Menge, so z. B. die Asche der Getreidekörner. Aus den Pflanzen geht er in den Organismus der Thiere über; die Knochen der Thiere sind sehr reich an phosphorsaurem Kalk. Aus der Verwesungsasche der Pflanzen und den Knochen der Thiere ist in früherer Zeit häufig wieder Phosphorsäure ins Mineralreich zurückgekehrt, zur Bildung von Mineralien verwandt worden.

Der im thierischen Körper nicht verbrauchte oder ausgenutzte Antheil der Phosphorverbindungen wird durch die festen Excremente und den

[1]) Ausführlicher bei: Phosphorsaurer Kalk II, 2, S. 558.

Harn fortgeschafft und in der Form von Dünger den Pflanzen wieder zugeführt. Die festen Excremente knochenfressender Thiere bestehen bisweilen fast ganz aus phosphorsaurem Kalk und der Harn enthält reichlich von diesem. Der Guano, durch Verwesung von Excrementen gewisser Vögel entstanden, besteht in manchen Sorten überwiegend aus phosphorsaurem Kalk (Baker-Guano). In dem Gehirnfette, dem Fette des Eigelbes, und in den sogenannten Proteinstoffen kommt Phosphor in organischer Verbindung vor.

Brand in Hamburg entdeckte den Phosphor im Jahre 1669 zufällig bei der Bearbeitung von Harn, aber Kunkel veröffentlichte zuerst den Process der Bereitung desselben. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts blieb der Harn fast die alleinige Quelle des Phosphors, und da die Ausbeute eine sehr geringe, stand der Phosphor sehr hoch im Preise. Hellot erhielt 1737 aus drei Oxhoften (etwa 700 Liter) verdampften, gefaulten Harns eine Unze (ohngefähr 30 Grm.) Phosphor. Henckel und Marggraff verdampften den gefaulten Harn unter Zusatz von Chlorblei, und gewannen dadurch $2^1/_2$ Unze Phosphor aus 9 bis 10 Pfund eingedickter Masse. Interessant ist, dass man erkannte, es werde die Ausbeute an Phosphor erhöht, wenn die Personen, von denen der Harn gesammelt wurde, Bier tranken [1]). Giobert fällte den frischen Harn mit einem Bleisalze und erhielt einen Niederschlag, welcher 14 bis 18 Proc. Phosphor lieferte. Aber erst als Gahn und Scheele in der Mitte des vorigen Jahrhunderts entdeckten, dass der erdige Theil der Knochen aus phosphorsaurem Kalk bestehe, wurde den Chemikern die reichliche Quelle des Phosphors bekannt, welche man noch jetzt benutzt (Donavan [2]). Noch jetzt sind nämlich die Knochen das Material zur Bereitung des Phosphors. Wie also der Chemiker und Fabrikant bei der Gewinnung des Jods die Pflanzen (Fucusarten) sich vorarbeiten, von den Pflanzen das Jod dem Meerwasser entziehen lässt, so lässt er bei Gewinnung des Phosphors die Pflanzen und Thiere sich vorarbeiten. Uebrigens sind jetzt bedeutende Ablagerungen von phosphorsaurem Kalk im Mineralreiche aufgefunden worden und es ist wohl möglich, dass diese zur Gewinnung des Phosphors benutzt werden.

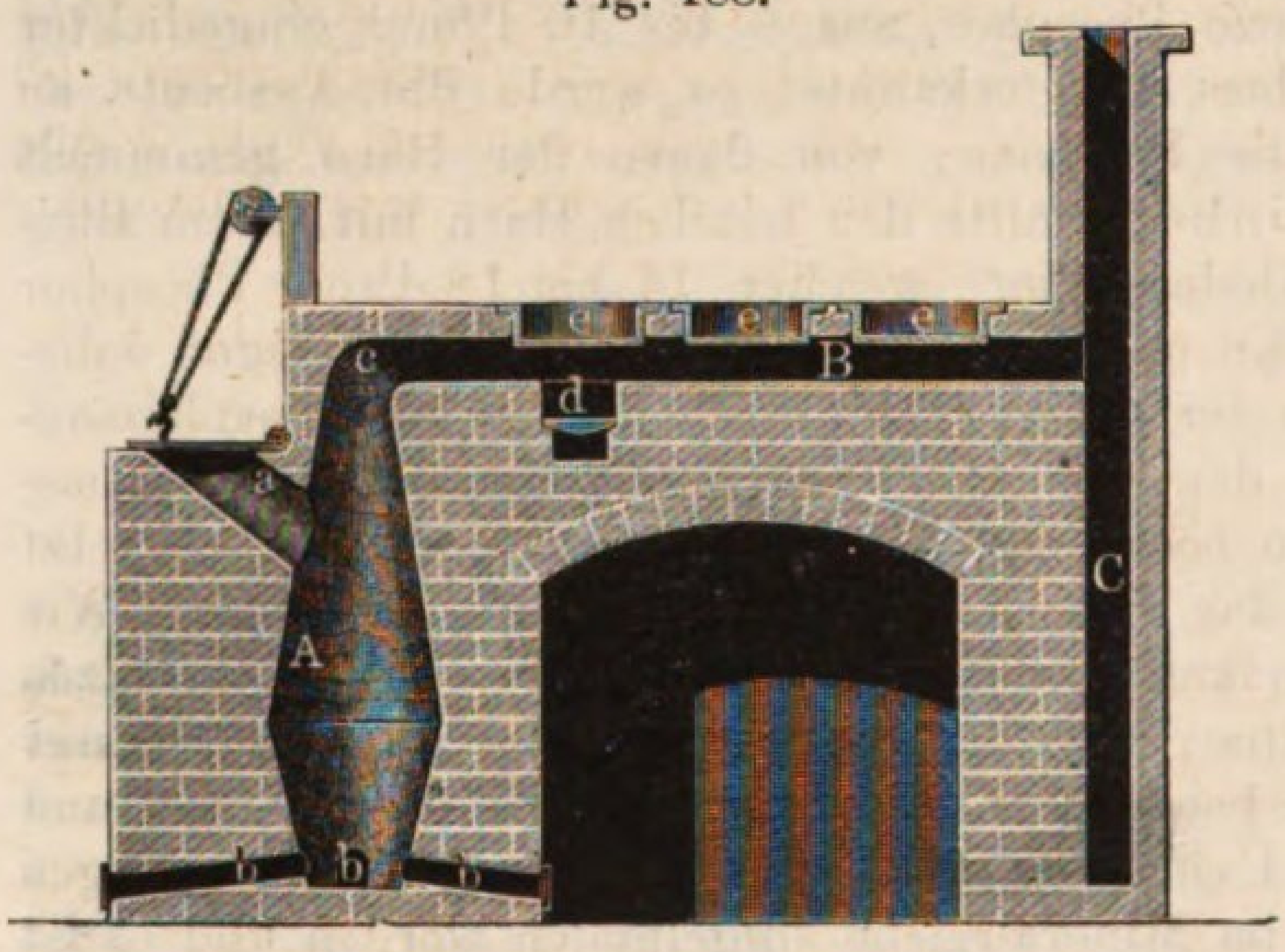
Der hohe Preis des Phosphors zur Zeit, als man denselben aus Harn darstellte, kann nicht auffallen; im Jahr 1730 kostete die Unze desselben in England 10 Ducaten, in Amsterdam 16 Ducaten [3]), aber auch selbst dann, als man schon den im Allgemeinen noch jetzt üblichen Weg zu seiner Bereitung befolgte, war der Phosphor eine theuere Substanz, weil er nur spärlich in den Laboratorien der Chemiker und in den Apotheken benutzt wurde und zur Darstellung einiger weniger Präparate diente. Seitdem nun aber sehr grosse Mengen des Phosphors verbraucht werden, namentlich zur Fabrikation der Reibzündhölzchen, ist der Preis ausserordentlich niedrig geworden; das Pfund kostet jetzt ohngefähr einen Thaler, das ist so viel, wie man noch vor nicht sehr langer Zeit für die Unze zahlen musste. Eine Bestätigung des Erfahrungssatzes: dass der Preis eines Präparats erst dann ein niedriger wird, wenn das Präparat ausgedehnte Verwendung erleidet, weil dann erst die fabrikmässige Darstellung eintritt und lohnend wird.

[1]) Aus der Gerste gehen nämlich die Phosphorsäure-Salze in das Bier ein und sie werden nach dem Genusse von Bier durch den Harn aus dem Körper geschafft. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 103. — [3]) Kopp's Geschichte d. Chem.

Die Eigenschaften des Phosphors, welche man für seine Abscheidung kennen muss, sind: die Leichtschmelzbarkeit, die Flüchtigkeit — er kann destillirt werden — und die Leichtentzündbarkeit.

Im Kleinen lässt sich der Phosphor nicht mit Vortheil darstellen; er wird im Grossen in Fabriken bereitet und zwar, wie gesagt, aus Knochen. Man brennt zunächst die Knochen weiss, das heisst, man zerstört durch Verbrennen die organische Substanz, den Knorpel der Knochen, so dass nur die Knochenerde zurückbleibt. Die Knochenbrennöfen sind kleine, etwa 10 bis 12 Fuss hohe, etwa 3,5 Fuss weite, nach unten sich etwas verengende Schachtöfen, über der Sohle mit einer Seitenöffnung zum Einströmen der Luft und Ausziehen der gebrannten Knochen. Beim Anheizen des Ofens wird auf die Sohle leichtes Holz gebracht, der Ofen mit Knochen gefüllt, das Holz in Brand gesetzt. Das Feuer entzündet den Knorpel und das Fett der Knochen und unterhält sich dann ohne Brennmaterial. In dem Maasse als unten im Ofen die Knochen weiss gebrannt sind, zieht man sie aus und schüttet man oben frischeKnochen ein. Oefen dieser Art belästigen die Umgebung in hohem Grade durch die aus ihnen entweichenden höchst übelriechenden Dämpfe. Fleck [1]) empfiehlt deshalb die in Fig. 188 abgebildete Construction, welche die Verbrennung der Dämpfe ermöglicht. *A* der Schacht, *a* die Füllöffnung, durch Klappe verschliessbar, *b*, *b*, *b* die Luftzüge und Abzüge für die gebrannten Knochen, *B* Canal, welcher die Dämpfe nach einem Schornstein führt, nachdem sie durch das auf *d* brennende Feuer entzündet und verbrannt sind. *e*, *e*, *e* Pfannen zum Verdampfen der Laugen (siehe unten).

Fig. 188.



Da das Verhältniss der Knochenerde zum Knorpel in den verschiedenen Knochen verschieden ist, so kann die Ausbeute an gebrannten Knochen nicht constant sein; nach Fleck liefern 100 frische Knochen durchschnittlich 55 weiss gebrannte Knochen. Diese bestehen wesentlich aus phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk und enthalten von ersterem etwa 80 Procent. Der phosphorsaure Kalk ist der sogenannte basische: $3\,CaO, PO_5$. Die Gewinnung von Phosphor aus demselben gründet sich auf folgendes Verhalten.

Wird der basisch phosphorsaure Kalk: $3\,CaO, PO_5$, mit Kohle gemengt auch noch so heftig geglüht, so findet keine Zersetzung der Phosphorsäure

[1]) Bolley's Handbuch der chemischen Technologie, Abtheilung: Die Fabrication chemischer Producte von Fleck, wo die Fabrication des Phosphors vortrefflich beschrieben ist.

desselben durch die Kohle statt, erfolgt keine Reduction der Phosphorsäure, er bleibt unverändert. Wenn man aber den phosphorsauren Kalk: CaO, PO_5, den sogenannten metaphosphorsauren Kalk, in gleicher Weise behandelt, so werden $^2/_3$ der Phosphorsäure ihres Sauerstoffs beraubt, reducirt, und es bleibt basisch phosphorsaurer Kalk zurück:

$$3\,(CaO, PO_5) \text{ und } 10\,C \text{ geben: } 3\,CaO, PO_5 \text{ und } 2\,P \text{ und } 10\,CO$$ [1]

oder, anschaulicher:

$$\begin{matrix} CaO, PO_5 \\ CaO, PO_5 \\ CaO, PO_5 \end{matrix} \text{ und } 10\,C \text{ geben: } \left.\begin{matrix} CaO \\ CaO \\ CaO \end{matrix}\right\}, PO_5 \text{ und } 2\,P \text{ und } 10\,CO,$$

Führt man die Operation in einer Retorte aus sehr feuerbeständiger Thonmasse aus, mit welcher eine passende Vorlage verbunden ist, so verdichten sich in dieser die Dämpfe des frei gemachten Phosphors, man erhält darin Phosphor.

Es ist nun möglich, aus dem basisch phosphorsauren Kalke metaphosphorsauren Kalk darzustellen. Lässt man nämlich auf denselben Schwefelsäure(hydrat) einwirken, so werden 2 Aeq. Kalk desselben gegen 2 Aeq. Wasser der Säure eingetauscht, es entstehen sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk: $CaO . 2\,HO, PO_5$, und schwefelsaurer Kalk:

$$3\,CaO, PO_5 \text{ und } 2\,(HO, SO_3) \text{ geben: } CaO . 2\,HO, PO_5 \text{ und } 2\,(CaO, SO_3)$$ [2]

oder anschaulicher:

$$\left.\begin{matrix} CaO \\ CaO \\ CaO \end{matrix}\right\}, PO_5 \text{ und } \begin{matrix} HO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{matrix} \text{ geben: } \left.\begin{matrix} CaO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\}, PO_5 \text{ und } \begin{matrix} CaO, SO_3 \\ CaO, SO_3. \end{matrix}$$

Der saure phosphorsaure Kalk: $CaO . 2\,HO, PO_5$ wird nun zu metaphosphorsaurem Kalk: CaO, PO_5, wenn man denselben hinreichend stark erhitzt; er entlässt die 2 Aeq. Wasser.

Es ist also zunächst aus den weiss gebrannten Knochen durch Behandeln mit Schwefelsäure saurer phosphorsaurer Kalk darzustellen und dieser ist dann in metaphosphorsauren Kalk zu verwandeln. Da die Knochen beim Brennen ihre Structur vollständig behalten, die weissgebrannten Knochen in Gestalt den nicht gebrannten Knochen gleichen, so müssen dieselben zerkleinert werden, was durch Walzwerke, Stampfen oder Roller geschieht. Die zweckmässigste Zerkleinerung ist die bis zu Körnern von Linsengrösse, gröbere Stücken werden zu langsam und unvollständig durch die Schwefelsäure zersetzt, feines Pulver bildet in der Säure dichte Klumpen.

Die Zersetzung des körnigen Pulvers durch Schwefelsäure geschieht in Ständern aus Tannenholz, die auch wohl mit Blei ausgefüttert sind. Man übergiesst darin das Pulver mit kochendem Wasser und setzt dann nach und nach, unter Umrühren, die Schwefelsäure hinzu, wobei starkes Aufschäumen stattfindet, in Folge des Entweichens der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalke der Knochen. Die Angaben über das Verhältniss der Säure zu den gebrannten Knochen weichen sehr von einander ab. In der Fabrik, welche Fleck beschreibt, werden auf 100 weissgebrannte Knochen 100 Schwefelsäure von 60° B. (1,7 specif. Gewicht) genommen.

[1] $3\,(CaPO_3)$ und $5\,C$ geben: Ca_3PO_4 und $2\,P$ und $5\,CO$.

[2] Ca_3PO_4 und H_2SO_4 geben: CaH_2PO_4 und Ca_2SO_4.

Man lässt die Säure unter häufigem Umrühren der Masse 24 Stunden lang einwirken; es entsteht ein weisser Brei, den man dann hinreichend durch Wasser verdünnt, damit der Gyps (wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk) sich ablagern kann. Erhitzen der Masse durch eingeleiteten Wasserdampf fördert die Zersetzung sehr und vermindert auch die Menge des in Lösung gehenden Gypses, da dieser in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Nach 12 Stunden wird die über dem Bodensatze stehende Lösung des sauren phosphorsauren Kalks mit einem bleiernen Heber abgehoben, der Bodensatz wieder mit Wasser aufgerührt, die durch Stehen klar gewordene Lösung abermals abgehoben und dies wiederholt. Der zurückbleibende Gyps wird in einem Filtrirfasse, dessen Siebboden mit Stroh belegt ist, mit Wasser ausgewaschen. Die concentrirten Lösungen kommen in Bleipfannen, um darin eingedampft zu werden, die verdünnten werden zum Anrühren der gebrannten Knochen, für die Zersetzung durch Schwefelsäure, benutzt. Anstatt den Bodensatz mit Wasser aufzurühren und durch Absetzenlassen die Lösungen (Laugen) zu erhalten, kann man denselben auch sofort in Filtrirbottichen auslaugen, durch vorsichtig aufgegossenes Wasser, das die Lauge verdrängt.

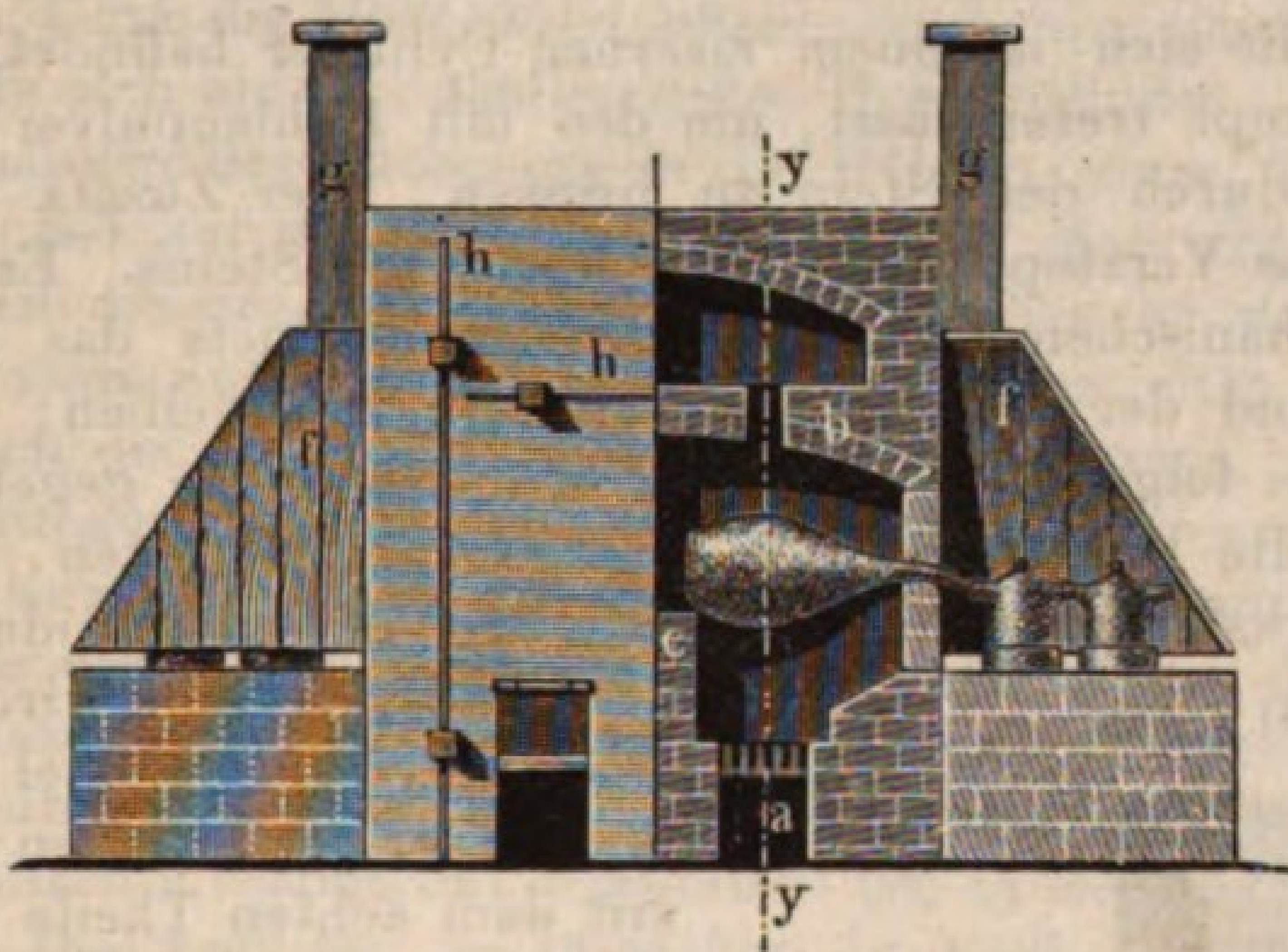
Die Bleipfannen zum Eindampfen der Lauge werden von der aus dem Phosphorofen abgehenden Feuerluft geheizt. Sie ruhen auf einer, mit einer Lehmschicht bedeckten Eisenplatte, sind seitlich mit Mauerwerk umgeben und mit einem Dampffange zum Ableiten des Dampfes überdeckt. Man bringt in ihnen die Lauge auf 45° B. (1,45 specif. Gewicht), wobei sich Gyps in beträchtlicher Menge ablagert, der vor jeder Füllung der Pfannen mit neuer Lauge entfernt werden muss.

Der eingedampften Lauge mischt man in einem gusseisernen Kessel linsengrobes Holzkohlenpulver bei, auf 177,5 Kilogrm. Lauge 47 Kilogrm. Kohle, und bringt sie darin durch Verdampfen, unter sorgfältigem Rühren, so weit, dass der Rückstand anfängt sich zu ballen, wonach derselbe durch ein, aus durchlöchertem Kupferblech bestehendes Sieb gerieben wird, dessen Löcher 7,4 Mm. Durchmesser haben. Das Durchgeriebene wird dann weiter ausgetrocknet, nach Einigen bis fast zum Glühen erhitzt, nach Anderen so, dass noch einige Procent Wasser darin bleiben, was die Ausbeute an Phosphor steigern soll. Bei dem Eindicken der Lauge mit Kohlenpulver schäumt dieselbe anfangs sehr und tritt schweflige Säure in Menge auf, herrührend von der Einwirkung der Kohle auf vorhandene, nicht an Kalk gebundene Schwefelsäure; es muss daher für Ableitung der Gase und Dämpfe Sorge getragen werden. Der schwarze Rückstand wird Masse genannt, er beträgt aus der obigen Menge Lauge 136,5 Kilogrm.

Die Destillation des Phosphors aus der Masse geschieht aus flaschenförmigen Retorten von feuerfestem Thon, in sogenannten Galeerenöfen (Fig. 189). Als Vorlagen dienen für jede Retorte zwei bienenkorbförmige, unten offene Gefässe aus Steinzeug, die in mit Wasser gefüllten Untersätzen stehen. Die Retorten erhalten vor der Beschickung einen Ueberzug, durch mehrmaliges Eintauchen in dünnen Lehmbrei, dem, wenn er nicht bindend genug sein sollte, etwas Pferdedünger zugesetzt ist. Die beschickten und eingelegten Retorten werden durch ein Lutum aus fettem Thon und Pferdedünger mit dem seitlichen, aufwärts gerichteten Tubulus der ersten Vorlage verbunden und deren nach abwärts gerichteter zweiter Tubulus in gleicher Weise mit dem Tubulus der anderen Vorlage. Man heizt

langsam an und verstärkt nach und nach das Feuer bis zur höchsten zulässigen Temperatur. Einige Stunden nach dem Anheizen zeigen sich an der offenen Tubulatur der zweiten Vorlage weissblaue Flämmchen; 1 bis $1^1/_2$ Stunde darauf entwickeln sich starke Dämpfe und Gase, welche mit heller, weisser, leuchtender Flamme verbrennen, die nach einiger Zeit einen bläulich grünen Schein annimmt. Die Gase sind Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoffgas, welches letztere sich durch den Geruch erkennen lässt. Damit sich die Gase und Dämpfe und deren Verbrennungsproducte nicht in dem Locale verbreiten, steht die ganze Reihe der Vorlagen unter einem Abzuge, dessen unterer Theil aufgeklappt werden kann. Nach 24 Stunden nimmt die Stärke der Flamme ab, ihre Farbe geht nach und nach in Blau über (Kohlenoxyd) und wenn die Gasentwicklung bei lebhafter Rothglühhitze aufhört, ist der Process beendet. Die Destillation dauert 36 bis 48 Stunden; man lässt dann langsam erkalten. Während der ganzen Dauer derselben hat der Arbeiter darauf zu sehen, dass sich die für das Entweichen der Gase und Dämpfe bestimmte Tubulatur der zweiten Vorlage nicht verstopfe; es muss dieselbe mit Hülfe eines starken Eisendrahts oder Kupferdrahts stets offen erhalten.

Fig. 189.



Anstatt der flaschenförmigen Retorten werden auch röhrenförmige angewandt, welche, wie die Gasretorten, zu mehreren über einer Feuerung liegen. Als Heizmaterial dienen dann Coaks, gemengt mit Steinkohlen, während der Galeerenofen, ein Flammenofen, Holz, und zwar sehr trocknes, erfordert. Die Röhren-Retorten stehen durch gebogene Thonröhren mit den Vorlagen in Verbindung.

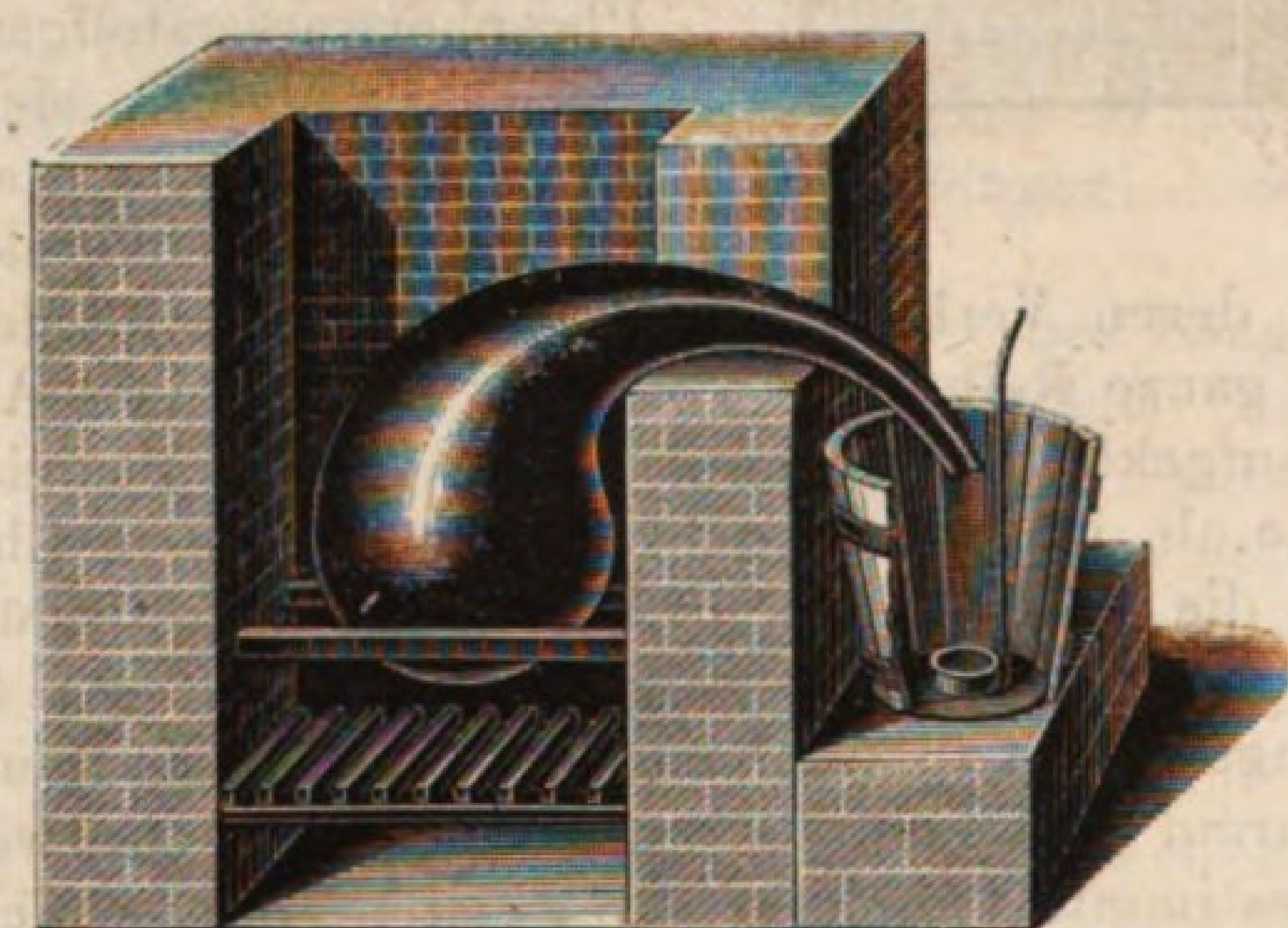
Nach dem Erlöschen des Feuers werden die Vorlagen abgenommen, ihre Tubulaturen mit hölzernen Pflöcken verstopft, die Hälse (Kragen) der Retorten (natürlich der flaschenförmigen), in denen sich stets Phosphor verdichtet, werden abgeschlagen und ins Wasser geworfen. Das rohe Product bildet in der ersten Vorlage, auf dem Boden des Untersatzes, eine rothgelbe, hier und da durchscheinende, häufig mit rothem Phosphoroxyd und Kohlenstoff-Phosphor bedeckte Masse; in der zweiten Vorlage, eine lockere gelbrothe schwammige Masse, welche auf dem Wasser schwimmt. Es wird unter Wasser mit Hülfe eines eisernen spatelförmigen Instruments aus den Vorlagen und den Retortenhälsen oder Röhren herausgekratzt. Das Wasser der Vorlagen reagirt stark sauer von Phosphorsäure. 136,5 Kilogr. Masse liefern etwa 21 Kilogr. feuchten rohen Phosphor, die sich durch Umschmelzen und vorsichtiges Abtrocknen auf 17,4 Kilogramme reduciren.

Die Reinigung des rohen Products geschah früher auf die Weise, dass

man dasselbe, in Gemsleder eingebunden, unter Wasser, dessen Temperatur den Phosphor zum Schmelzen brachte, in einem siebartig durchlöcherten Kessel mittelst einer Hebelpresse durch die Poren des Leders presste. Jetzt soll man in französischen Fabriken anstatt des Leders eine Platte aus porösem Stein anwenden, die sich in einem eisernen Cylinder befindet, in welchen man Hochdruckdampf treten lässt, um den mit Kohlenpulver gemengten rohen Phosphor durch den Stein zu pressen. Der Zusatz von Kohlenpulver verhindert das Verstopftwerden der Poren des Steins. Es ist klar, dass bei dieser mechanischen Reinigung des Rohproducts das beigemengte Phosphoroxyd und der Kohlenstoffphosphor zurückbleiben; der Rückstand wird deshalb bei folgender Destillation in die Retorten gegeben.

Auch durch wiederholte Destillation aus gusseisernen Retorten, wie sie Fig. 190 zeigt, bewerkstelligt man die Reinigung des Rohproducts.

Fig. 190.



Der rohe Phosphor wird in einem kupfernen Kessel unter Wasser geschmolzen und mit dem achten Theile seines Gewichts feinen reinen Quarzsandes innig gemischt. Durch Zugiessen von kaltem Wasser wird das Gemisch zum Erstarren gebracht. Die bröckliche rothe Masse kommt in die Retorten, die man in den Ofen einlegt, nachdem das der Masse anhängende Wasser möglichst abgelaufen ist. Als Vorlage dienen Kübel, die so weit mit Wasser gefüllt sind, dass der Hals der Retorten ein wenig in dies eintaucht. In den Kübeln stehen bleierne Näpfe, unter der Mündung des Halses der Retorte, zur Aufnahme des Phosphors. Das Anheizen muss bis zur Entfernung der Feuchtigkeit aus den Retorten sehr allmälig geschehen, demohngeachtet tritt während der Destillation Phosphorwasserstoffgas auf, das unter Explosionen verbrennt. Der zuerst übergehende Phosphor ist fast vollkommen durchsichtig und farblos, der später übergehende ist gelb oder gelbroth. Man wechselt deshalb die Bleinäpfe, sobald die Farbenveränderung eintritt. Der zuletzt destillirende rothe trübe Phosphor wird bei einer neuen Rectification zugesetzt.

Schmilzt man den rohen Phosphor in einem kupfernen Kessel unter Wasser und setzt man nach und nach zweifach chromsaures Kali und Schwefelsäure hinzu (auf 100 Phosphor $3^1/_2$ chromsaures Kali und $3^1/_2$ Schwefelsäure), so tritt eine lebhafte Reaction ein und der Phosphor wird vollkommen farblos und durchscheinend. Der Verlust bei diesem Reinigungsverfahren soll geringer sein, als bei der Destillation. Jedenfalls kann auf diese Weise gefärbter Phosphor sehr leicht farblos gemacht werden.

Es ist seit den ältesten Zeiten üblich, den Phosphor in der Form von Cylindern (Stangen) in den Handel zu bringen. Um ihm diese Form zu geben, saugt man den unter Wasser schmelzenden Phosphor in etwa 1 Centimeter weite, ein wenig sich verjüngende, 2,5 bis 3 Decimeter lange Glas-

röhren, schliesst die untere Oeffnung der Röhren mit dem Finger und bringt dieselben in kaltes Wasser. Nach dem Erstarren des Phosphors wird die Stange herausgestossen und passend zertheilt. Man erkennt leicht, dass diese Operation die äusserste Vorsicht erfordert; man verlängert deshalb jetzt die Glasröhren oben durch ein eisernes Ansatzrohr, in dessen Mitte sich ein gut schliessender Hahn befindet. Dumas räth an, sich zum Aufsaugen des Phosphors in die Röhren, eines Kautschukballons zu bedienen, der auf den Röhren befestigt ist. Man drückt den Ballon zusammen, taucht die untere Oeffnung der Glasröhre in den schmelzenden Phosphor und lässt nun den Ballon durch seine Elasticität sich ausdehnen, wobei natürlich der Phosphor in der Röhre emporsteigt. Andere mechanische Vorrichtungen zum Formen des Phosphors, so namentlich der Apparat von Seubert[1]), sind nach Fleck in allen Fabriken wieder aufgegeben, auch ist es nicht möglich gewesen, die Stangenform durch die Tropfenform zu verdrängen. Das Versenden des Phosphors geschieht in höchst sorgfältig verlötheten Blechbüchsen, in denen sich der Phosphor in Wasser, oder wenn Gefahr des Gefrierens vorhanden ist, in weingeisthaltigem Wasser befindet.

Die Ausbeute an Phosphor ist nach den Angaben Payens 8 bis 10 Procent vom Gewichte der Knochenasche. Nach Fleck werden in einer Fabrik aus 100 Kilogr. frischer Knochen 4,4 Kilogr. Phosphor erhalten, in der Fabrik von Violet in Paris 5,7 Kilogr. Phosphor. Wie sich aus dem ergiebt, was oben Seite 813 über den chemischen Process bei der Darstellung des Phosphors gesagt ist, kann die Ausbeute nur $^2/_3$ des Phosphorgehalts der Phosphorsäure der Knochen betragen, weil nur $^2/_3$ der Phosphorsäure des metaphosphorsauren Kalks durch Kohle zerlegt werden. Es erscheint daher auf den ersten Blick zweckmässiger, aus dem sauren phosphorsauren Kalke möglichst allen Kalk zu entfernen, oder was dasselbe ist, Phosphorsäure zur Bereitung des Phosphors zu verwenden, um die Ausbeute an Phosphor zu vergrössern. Genauere Betrachtung lässt dies indess als unzweckmässig erkennen. Die Lösung des sauren phosphorsauren Kalks giebt durch Eindampfen unter Zusatz von Kohle und hinreichend starkes Erhitzen des Rückstandes, ein Gemenge von wasserfreiem metaphosphorsauren Kalk und Kohle; würde man aus jener Lösung den Kalk vollständig entfernen, so würde sie einen Rückstand von Metaphosphorsäurehydrat und Kohle liefern. Das Hydratwasser der Phosphorsäure giebt bei der Destillation Veranlassung zur Entstehung von Phosphorwasserstoff, führt also einen Verlust an Phosphor herbei und ein grosser Theil des Hydrats wird unzersetzt verdampfen, da dasselbe bei Glühhitze flüchtig ist und zwar bei einer Glühhitze, wo die Kohle noch nicht zersetzend darauf wirkt. Der metaphosphorsaure Kalk ist sehr feuerbeständig, er hält die Phosphorsäure bis zu der Temperatur fest, bei welcher die Kohle reducirend darauf wirkt.

Der Vorwurf, welchen man dem beschriebenen Verfahren zur Gewinnung des Phosphors mit Recht machen muss, ist der, dass bei demselben ein höchst nutzbarer Bestandtheil der Knochen, die organische Substanz, der Knorpel, ganz ungenutzt bleibt, nämlich durch Feuer zerstört wird. Es lässt sich nun aber die Fabrikation des Phosphors mit der Fabrikation von Knochenleim (Gelatine) verbinden, dann fällt jener Vorwurf weg. Man kann die Knochen, vor der Verarbeitung auf Phosphor, unter erhöh-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 346.

tem Drucke mit Wasser kochen, wodurch der Knorpel zu Leim gelöst wird, die reine Knochenerde zurückbleibt, oder man kann die Knochen mit verdünnter Salzsäure behandeln, welche die Knochenerde löst, den Knorpel zurücklässt, welcher dann durch Kochen in Leim zu verwandeln ist. Das letztere Verfahren empfiehlt Fleck. Die durch Aufkochen mit Wasser von Fett befreiten Knochen werden nach ihm mit Salzsäure von 7° B. digerirt. Es entsteht eine Lösung von Chlorcalcium und saurem phosphorsauren Kalk, der Knorpel bleibt ungelöst; er wird gewässert, in Kalkwasser getaucht, gewaschen und auf Leim verarbeitet. Die saure Lösung wird in Pfannen von Steinzeug eingedampft bis auf 38° B., beim Erkalten scheidet sich dann saurer phosphorsaurer Kalk in feinen Krystallen aus, aus der Mutterlauge bei weiterem Eindampfen ebenfalls. Die dann bleibende Mutterlauge wird mit Kalkmilch neutralisirt, es fällt basischer phosphorsaurer Kalk nieder, der mit den Retortenrückständen wieder zur Behandlung mit Salzsäure kommt. Der saure phosphorsaure Kalk wird gepresst (er kann, wegen seiner Löslichkeit, nicht gewaschen werden) mit $^1/_4$ Holzkohlenpulver warm gemischt, durch ein Sieb gerieben, ausgetrocknet und destillirt. Man soll so aus 100 frischen Knochen 6 bis 7 Phosphor und 10 bis 20 Leim erhalten.

Als die Knochen noch das geeignetste Material für die Fabrikation der Ammoniumsalze waren, unterwarf man dieselben der trocknen Destillation aus eisernen Cylindern und verarbeitete man die durch Verdichten der Dämpfe erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit auf Ammoniumsalze (Seite 472); der schwarze Rückstand, die Knochenkohle, das Beinschwarz, diente dann zur Fabrikation des Phosphors. Jetzt werden die Knochen meistens nur noch wegen der Verwendung der Knochenkohle in den Zuckerfabriken verkohlt; da die Fabriken die Kohle aber nur in grobkörnigem Zustande gebrauchen und bei der Zerkleinerung feineres Pulver abfällt, so kann dies unter Umständen ein geeignetes Material für die Phosphorfabriken sein. Dass unlöslicher phosphorsauer Kalk des Mineralreichs (Phosphorit, Sombrerit) Beachtung verdient, ist schon oben angedeutet worden [1]).

Der Phosphor, wie er in Stangenform im Handel vorkommt, er mag gewöhnlicher Phosphor genannt werden, ist farblos, oder gelblich, durchscheinend, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Wachs schneiden und zeigt auf dem Schnitte Wachsglanz; in der Kälte ist er spröde. Sein specifisches Gewicht ist von Schrötter bei 10°C. zwischen 1,826 bis 1,84 gefunden worden.

Von Wasser wird der Phosphor nicht gelöst, er erleidet aber bei längerem Aufbewahren unter Wasser eine Veränderung, von welcher später die Rede sein soll. Auch in Weingeist ist er unlöslich. Aether, ätherische Oele, fette Oele, nehmen ihn in geringer Menge auf. Das vorzüglichste Lösungsmittel für denselben ist Schwefelkohlenstoff; auch Chlorschwefel und flüssiger Schwefelphosphor lösen ihn reichlich. Aus der heissen Lösung in Schwefelphosphor, wie sie durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Phosphor und 1 Thl. Schwefel unter Wasser erhalten wird, krystallisirt er, nach Mitscherlich, in grossen Rhomben-Dodekaëdern, ebenso kann er aus der Lösung in Chlorschwefel krystallisiren.

[1]) Donavan's Verfahren zur Fabrikation des Phosphors, gewiss nicht praktisch, siehe Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 103.

Der Schmelzpunkt des Phosphors liegt bei 44,3°C. (Schrötter, Person, Desains); er dehnt sich beim Schmelzen sehr bedeutend aus, nämlich um 0,0314 seines Volumens und ist, geschmolzen, eine das Licht stark brechende Flüssigkeit. Bei freiem Zutritt der Luft nicht viel über den Schmelzpunkt erhitzt, fängt er an lebhaft zu brennen und verbrennt mit stark leuchtender Flamme zu Phosphorsäure. Schon die Berührung mit einem erwärmten Glasstabe reicht zur Entzündung aus, und selbst die Wärme, welche sich beim Schneiden und Abtrocknen desselben durch Reibung entwickelt, kann ihn entzünden. Er muss deshalb stets unter Wasser geschnitten werden und eben so muss man ihn unter Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit schmelzen, oder in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre. Unter gewissen Umständen bleibt der geschmolzene Phosphor sehr lange bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt er nicht sogleich beim Erkalten, so, wenn er langsam unter einer alkalischen Flüssigkeit erkaltet oder wenn seine Lösung in Schwefelkohlenstoff allmälig unter Wasser verdunstet [1]).

Schüttelt man den in einer Flasche, unter hinreichend erwärmtem Wasser geschmolzenen Phosphor tüchtig mit dem Wasser, so zertheilt er sich in feine Tröpfchen, und diese erstarren, wenn man das Schütteln bis zum Erkalten fortsetzt, zu Körnchen. Auf diese Weise zertheilt man, körnt man den Phosphor. Die Erfahrung hat ergeben, dass sich Weingeist noch besser als Wasser zu dieser Operation eignet und besonders gut auch Harn, oder, reinlicher, eine Lösung von Harnstoff.

Die specifische Wärme des Phosphors im starren Zustande ist, nach Regnault, bei niederer Temperatur: 0,174, bei höherer Temperatur: 0,1884; im flüssigen Zustande, nach Person: 0,2045. Er leitet weder starr noch flüssig die Elektricität.

Bei ohngefähr 290° C. siedet der geschmolzene Phosphor unter gewöhnlichem Luftdrucke (natürlich in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre), und verwandelt er sich in einen farblosen Dampf; aber auch im Dampfe von siedendem Wasser verflüchtigt er sich, ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur verdampft er bemerkbar. Das specifische Gewicht des Phosphordampfs ist von Dumas 4,335, von Mitscherlich 4,58, von Deville und Troost 4,35 (bei 500° C. bestimmt) und 4,5 (bei 1040° C. bestimmt) gefunden worden. Die Dampfdichte ergiebt sich also nicht geringer, wenn sie bei höherer Temperatur ermittelt wird (Seite 504).

Die Lage des Siedepunkts des Phosphors gestattet, die Destillirbarkeit desselben in einer gläsernen Retorte zu zeigen. Man bringt den Phosphor in eine kleine Retorte, verbindet diese luftdicht (mittelst Kork, Thierblase oder Kitt) mit einer kleinen Kugelvorlage, in die man etwas Wasser gegeben, und befestigt in deren Tubulus eine zweischenklige Glasröhre, deren herabsteigender Schenkel eine Länge von mindestens 30 Zoll (800^{mm}) hat, und unten durch Quecksilber, das sich in einer Schale befindet, abgesperrt ist. Man lässt den Phosphor, vor dem Erhitzen, einige Zeit in der Retorte, damit er den Sauerstoff der Luft wegnehme. Das Quecksilber in der fraglichen Röhre, die als Barometerröhre wirkt, muss dabei steigen, als Beweis, dass der Apparat luftdicht ist. Dann destillirt man. Es steht nichts entgegen, aus der Retorte und Vorlage, vor der De-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 1.

stillation, die Luft durch ein gegen Phosphor indifferentes Gas (Kohlensäuregas, Stickstoffgas, Wasserstoffgas) auszutreiben, oder die Destillation in einem Strome solchen Gases auszuführen. Man kann z. B. die Retorte tubulirt nehmen, dieselbe durch den Tubulus mit einem Apparate in Verbindung setzen, der getrocknetes Wasserstoffgas liefert, die Luft durch dies Gas verdrängen und dann destilliren.

Es ist schon oben gesagt worden, dass der Phosphor im Dunkeln an der Luft leuchte und dass er davon den Namen erhalten habe. Schreibt man mit einer Stange Phosphor auf eine glatte Fläche, z. B. eine schwarze Tafel, so leuchten die Züge im Dunkeln. Man nehme sich dabei vor der Entzündung des Phosphors durch Reibung in Acht. Das Leuchten des Phosphors ist von einer langsamen Oxydation desselben begleitet und zeigt sich am stärksten in warmer feuchter Luft; es bilden sich leuchtende Nebel um den Phosphor, und es wird ein eigenthümlicher Geruch bemerkt. Das Product der Oxydation ist phosphorige Säure, nicht Phosphorsäure, wie bei der lebhaften Oxydation, der Verbrennung.

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors findet Wärmeentwicklung statt und diese kann so zunehmen, dass der Phosphor schmilzt und dass lebhafte Verbrennung eintritt. Dies ist der Fall, wenn mehrere Stücken Phosphor übereinander liegen, und noch mehr, wenn der Phosphor in sehr fein zertheiltem Zustande, also mit sehr vergrösserter Oberfläche, der Luft ausgesetzt wird. Tröpfelt man z. B. die Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier, so entzündet sich der höchst fein zertheilte Phosphor, welcher nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in den Poren des Papiers zurückbleibt, von selbst an der Luft.

Das Leuchten des Phosphors ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, weshalb, wird sich aus dem Folgenden ergeben. Es lag sehr nahe, die langsame Oxydation, die langsame Verbrennung, für die Ursache zu nehmen, aber einige Chemiker wollten gefunden haben, dass der Phosphor auch in Wasserstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäuregas und im luftleeren Raume leuchte. Man schrieb deshalb die Erscheinung dem Verdampfen des Phosphors zu und brachte den Umstand, dass das Leuchten in geschlossenem Raume bald aufhöre, auf Rechnung des entstandenen Phosphordampfs, welcher das weitere Verdampfen hindere. — Nach Marchand's [1]) Versuchen leuchtet der Phosphor sowohl beim Verdampfen als auch bei der Oxydation, und zwar mit verschiedenem Lichte. Schon Fischer[2]) aber gab an, dass das Leuchten in einem indifferenten Gase von einem Rückhalte an Sauerstoffgas herrühre, und Schrötter[3]) und Meissner[4]) sind zu demselben Resultate gekommen. Jedenfalls kann das Leuchten aber nicht die Folge der äusserst geringen Wärmeentwicklung bei der Oxydation sein, wie das Licht bei einer Verbrennung die Folge der hohen Temperatur ist.

Nach dem Vorstehenden sollte man meinen, das Leuchten des Phosphors müsse in reinem Sauerstoffgase viel stärker sich zeigen, als in Luft; dem ist aber nicht so, der Phosphor leuchtet in, mit einem indifferenten Gase vermischten Sauerstoffgase stärker, als in reinem Sauerstoffgase. Glei-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 1. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 342; Bd. XXXIX, S. 48. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 158. — [4]) Untersuchungen über den Sauerstoff. S. 223.

che Wirkung, wie die Verdünnung durch ein indifferentes Gas, hat auch die Verdünnung mittelst der Luftpumpe.

Der eigenthümliche Geruch, welcher sich bei der langsamen Oxydadation des Phosphors zeigt, rührt von Ozon her. Der Phosphor hat nämlich in hohem Grade die Fähigkeit den Sauerstoff der Luft zu polarisiren, in activen positiven und negativen Sauerstoff zu spalten (Seite 168 und 182). Das Antozon verwandelt das vorhandene Wasses (Feuchtigkeit) in Wasserstoffsuperoxyd, das Ozon wird theilweis zur Oxydation des Phosphors, theilweis zur Oxydation des Stickstoffs der Luft verwandt, theilweis bleibt es frei. Die Nebel, welche sich um den Phosphor bilden, sind, nach Schönbein, salpetrigsaures Ammon.

In vollkommen trockner Luft hört die langsame Oxydation des Phosphors bald auf, weil die entstandene phosphorige Säure einen schützenden Ueberzug auf dem Phosphor bildet. Bei vorhandener Feuchtigkeit zerfliesst die phosphorige Säure, löst sie sich. Bleibt Phosphor lange genug der feuchten Luft ausgesetzt, so verschwindet er vollständig, es entsteht eine saure Flüssigkeit aus ihm.

Graham machte die interessante Beobachtung, dass die langsame Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur, also auch das Leuchten desselben, durch das Vorhandensein sehr geringer Mengen von gewissen Gasen und Dämpfen gehindert wird. Es braucht der Luft nur eine äusserst kleine Menge von Terpentinöldampf beigemengt zu sein, so leuchtet und oxydirt sich darin der Phosphor nicht. Steinöldampf, Aetherdampf, schweres Kohlenwasserstoffgas wirken eben so, aber weniger kräftig hindernd, desgleichen Weingeistdampf, Schwefligsäuregas, Schwefelwasserstoffgas. Auch Chlorgas soll hemmend wirken, nicht aber Bromdampf (Vogel). Vielleicht entsteht durch Verdichtung der Dämpfe an der Oberfläche des Phosphors ein schützender Ueberzug und in manchen Fällen mag auch das gebildete Ozon von den Dämpfen und Gasen in Anspruch genommen werden, so dass deshalb die Oxydation des Phosphors nicht erfolgen kann. Die hindernde Wirkung lässt sich durch Temperaturerhöhung schwächen oder beseitigen.

Wie durch freien Sauerstoff wird der Phosphor auch leicht durch sauerstoffreiche Verbindungen oxydirt, z. B. durch Salpetersäure, Chromsäure. Gemenge von Chlorsäure-Salzen und Phosphor können durch Schlag und Reibung entzündet werden und dabei heftig explodiren. In hoher Temperatur (etwa 250° C.) zersetzt der Phosphor sogar das Wasser; es wird dabei nicht Wasserstoffgas frei, sondern es entsteht zugleich Phosphorwasserstoff (Schrötter). Auch durch Chlor wird der Phosphor, bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure, mit Phosphor auf 140° C. erhitzt, soll phosphorige Säure und Phosphorwasserstoffgas geben (Oppenheim).

Der chemische Charakter des Phosphors ist der eines Metalloids, das sich den Oxygenoiden nähert. Wie mit Sauerstoff verbindet er sich direct mit Schwefel, mit Chlor, Brom und Jod. Er verbindet sich aber nicht direct mit Wasserstoff und Stickstoff. Seine Verbindungen mit den Metallen, die ebenfalls häufig direct zu erhalten sind, erscheinen weder als Basen noch als Säuren, sondern als indifferente Verbindungen, die oft Aehnlichkeit mit Metalllegirungen haben. Aus Lösungen von Salzen mancher Erzmetalle scheidet der Phosphor die Metalle ab, indem Phosphorsäure ent-

steht, oft auch Phosphormetall gebildet wird. So fällt er aus Goldlösung metallisches Gold, aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Kupfer, während zugleich phosphorsaures Kupferoxyd und Phosphorkupfer entstehen (Böck, Vogel, Wöhler[1]). In feuchtem Kupferoxyd eingebettet, erhält er nach längerer Zeit einen Ueberzug von metallischem Kupfer (Wicke).

Mit wasserfreien alkalischen Basen, z. B. Kalk, erhitzt, giebt der Phosphor Phosphormetall und Phosphorsäure-Salz. Man muss begreiflich wegen der Flüchtigkeit des Phosphors Phosphordampf über diese Basen leiten, z. B. auf die glühenden Basen Phosphorstücken werfen. Beim Kochen von Phosphor mit alkalischen Laugen würden Phosphormetall und Unterphosphorigsäure-Salz entstehen[2]), wenn sich nicht das Phosphormetall mit Wasser zersetzte in Phosphorwasserstoff und Unterphosphorigsäure-Salz. Es wird daher nur das letztere gebildet, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. Erhitzt man Phosphor mit den Kohlensäure-Salzen der alkalischen Basen, so wird die Kohlensäure zersetzt, Kohle ausgeschieden.

Der Phosphor gehört zu den heftigsten Giften, er wirkt schon in äusserst kleinen Mengen tödtlich. Auch die Verletzung der Haut durch brennenden Phosphor kann leicht tödtliche Folgen haben; Brandwunden, durch Phosphor veranlasst, müssen sogleich sorgfältigst ausgewaschen und zum starken Bluten gebracht werden.

Wie der Schwefel und manche andere Elemente kann auch der Phosphor in verschiedenen Zuständen, in verschiedenen allotropischen Modificationen auftreten. Wir werden in dem Folgenden einen Phosphor kennen lernen, der in seinen Eigenschaften so sehr von dem beschriebenen wachsartigen Phosphor abweicht, das er in der That als ein ganz anderer Körper erscheint, der nämlich nicht farblos, sondern roth oder schwarz und metallglänzend ist, der an der Luft nicht leuchtet, weil er sich nicht oxydirt, der in den Lösungsmitteln für den farblosen Phosphor, z. B. in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich ist.

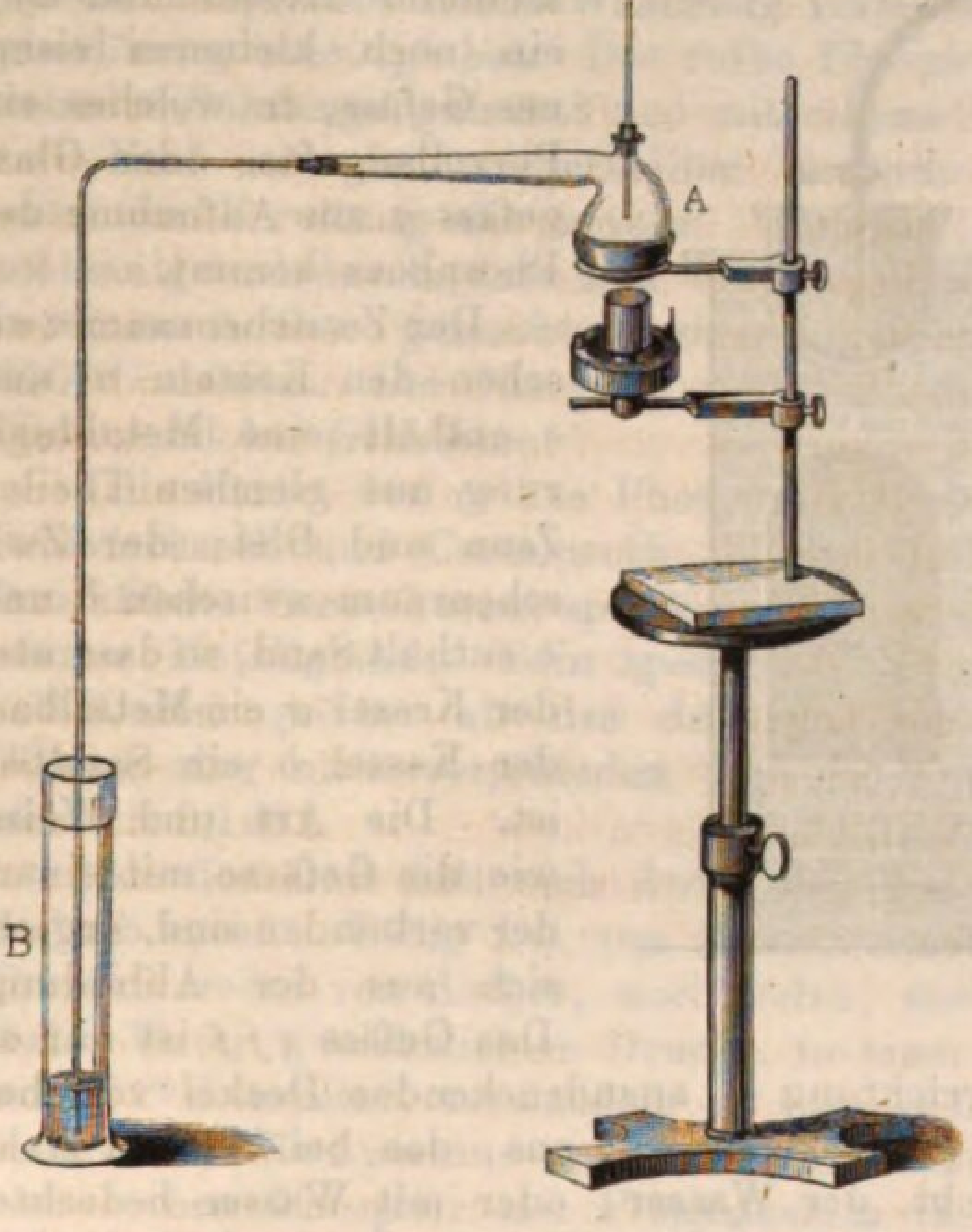
Wird Stangen-Phosphor der Einwirkung des Lichts, besonders des directen Sonnenlichts, ausgesetzt, so färbt er sich oberflächlich roth, unter allen Umständen, das heisst im luftleeren Raume, im lufterfüllten Raume, in den verschiedensten Gasen, trocken, oder in Flüssigkeiten liegend, ja selbst aus Lösungen des farblosen Phosphors in Aether und fetten Oelen scheidet sich bei der Einwirkung von Licht die rothe Substanz ab. Das violette Licht übt diese röthende Wirkung am stärksten, daher zeigt sich das Rothwerden am stärksten in violetten Gläsern. Schüttelt man die gerötheten Phosphorstangen mit Wasser, so reibt sich der rothe Ueberzug als ein rothes Pulver von denselben ab. Die rothe Substanz ist nichts als Phosphor, ist keine Phosphorverbindung, ist sogenannter rother Phosphor.

Es war Schrötter[3]), welcher zuerst die Beobachtung machte, dass, wie Licht, auch Wärme auf den farblosen Phosphor wirke. Erhitzt man farblosen Phosphor bei 240 bis 250° C. in einer Atmosphäre von Kohlen-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 126. — [2]) Schwefelleberprocess. Seite 503. — [3]) Pogg. Ann. Bd. LXXXI, S. 276; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 247.

säuregas, z. B. in einer Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer, und in deren Halse eine in Quecksilber tauchende Glasröhre, von der Länge einer Barometerröhre, befestigt ist (Fig. 191), so beginnt in dem geschmolzenen Phosphor, bei der angegebenen Temperatur, sehr bald die Ausscheidung von rothem Phosphor, und durch lange genug (tagelang) fortgesetztes Erhitzen kann fast die ganze Menge des Phosphors in den rothen Zustand übergeführt werden. Zerreibt man das Product unter Wasser und schüttelt man es wiederholt mit Schwefelkohlenstoff, so entzieht ihm dieser den farblosen Phosphor und der rothe Phosphor bleibt zurück.

Fig. 191.



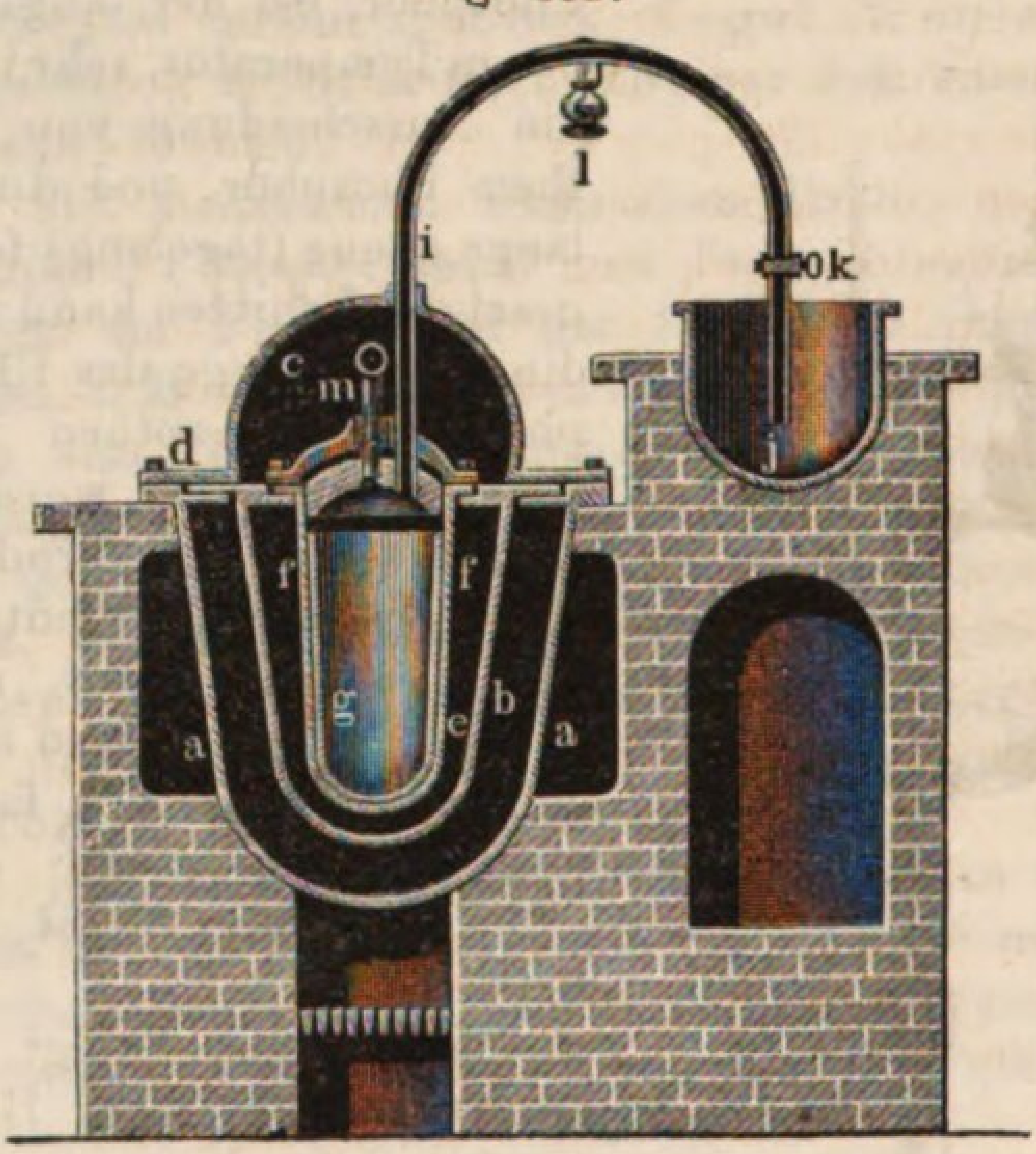
Weit rascher erfolgt die Umwandlung, nach Hittorf [1]), beim Erhitzen des farblosen Phosphors über 300° C., was natürlich in verschlossenen Gefässen geschehen muss, da der farblose Phosphor bei 290° C. siedet. Bringt man den farblosen Phosphor in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, entfernt man mittelst der Luftpumpe die Luft und Feuchtigkeit aus der Röhre, schmilzt man sie dann zu und erhitzt man sie in einem passenden Bade (z. B. Luftbade) über 300° C., so ist die Umwandlung in rothen Phosphor in einigen Minuten erfolgt. Der Phosphor befindet sich in den Röhren unter erhöhtem Drucke (des eigenen Dampfes), die Glasröhre muss deshalb starkwandig sein.

Wie Wärme und Licht verändernd auf den farblosen Phosphor wirken, so auch manche chemische Agentien. Erhitzt man, nach Brodie [2]), Phosphor mit einer kleinen Menge Jod bis auf etwa 200° C., so tritt eine heftige Reaction ein, nach welcher der grösste Theil des Phosphors in die rothe Modification umgewandelt ist. Nach Hittorf übt Selen eine ähnliche Wirkung wie Jod aus. Löst man Phosphor unter Zusatz von Jod in Schwefelkohlenstoff, lässt man die Lösung verdampfen, so löst sich der Rückstand nicht vollständig wieder in Schwefelkohlenstoff, es bleibt ein rothes Pulver, und erhitzt man die Lösung, in einer Röhre eingeschlossen, so scheidet sich ebenfalls ein rothes Pulver aus. Auch wenn der beim Verdampfen der Lösung des Phosphors und Jods bleibende Rückstand mit Wasser übergossen wird, scheidet sich rother Phosphor aus (Corenwinder).

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXXVI, S. 193; vortreffliche Abhandlung! — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 337.

Der rothe Phosphor wird jetzt in grösserem Maassstabe fabrikmässig bereitet. Dazu dient die in Fig. 192 abgebildete Vorrichtung. *a* ein eiserner Kessel über einer Feuerung, *b* ein ähnlicher, kleinerer Kessel und *eff* ein noch kleineres eisernes Gefäss, in welches ein Porzellangefäss oder Glasgefäss *g* zur Aufnahme des Phosphors kommt.

Fig. 192.



Der Zwischenraum zwischen den Kesseln *a* und *e* enthält eine Metalllegirung aus gleichen Theilen Zinn und Blei; der Zwischenraum zwischen *b* und *e* enthält Sand, so dass also der Kessel *a* ein Metallbad, der Kessel *b* ein Sandbad ist. Die Art und Weise, wie die Gefässe mit einander verbunden sind, ergiebt sich aus der Abbildung. Das Gefäss *eff* ist mit einem durch eine Schraubenvorrichtung *m* anzudrückenden Deckel versehen und von demselben geht das gebogene Rohr *i* aus, das bei *k* einen Hahn hat und in einen Kessel taucht, der Wasser, oder mit Wasser bedecktes Quecksilber enthält. Der Hut *c* ist zur Sicherheit vorhanden, aber nicht durchaus nothwendig. Nachdem der gut abgetrocknete Phosphor in *g* gegeben und der Apparat gedichtet ist, wird geheizt und die Temperatur allmälig gesteigert, bis die Luft und Feuchtigkeit möglichst entwichen sind und die später erfolgende Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas aufgehört hat. Dann erhöht man die Temperatur auf 260° C. und erhält sie, eher etwas darüber, als darunter, so lange, bis, nach gemachter Erfahrung, die Umwandlung erfolgt ist. Selbstverständlich befindet sich in dem Metallbade ein Thermometer, das bei dem Erhitzen leitet. — Das Rohr *i* muss während des Processes von Zeit zu Zeit mit der Spirituslampe erhitzt werden, damit es sich nicht durch sublimirten Phosphor verstopfe. Nach beendetem Processe schliesst man den Hahn *k*, damit beim Erkalten des Apparats die Flüssigkeit aus dem Kessel nicht in den Apparat zurücksteige.

Der erhaltene rothe Phosphor ist niemals völlig frei von farblosem Phosphor, muss vorsichtig behandelt und von diesem befreit werden. Lässt sich das Product nicht ohne Weiteres leicht aus dem Gefässe bringen, in welchem es entstanden ist, so giesst man ein wenig Schwefelkohlenstoff in das Gefäss und senkt dies in lauwarmes Wasser; er löst sich dann ab. Die Entfernung des farblosen Phosphors geschieht am besten nach dem Verfahren von Nicklès. Man schüttelt nämlich das rohe Product mit einer Lösung von Chlorcalcium, deren specifisches Gewicht 1,37 (38 bis 40° B.) beträgt und etwas Schwefelkohlenstoff. In der Ruhe sinkt dann der rothe

Phosphor zu Boden und auf der Chlorcalciumlösung schwimmt die Lösung des farblosen Phosphors in Schwefelkohlenstoff. Wenn die Menge des farblosen Phosphors nicht viel beträgt, reicht eine einmalige solche Waschung aus den rothen Phosphor von demselben zu befreien, indess ist es stets zweckmässig, eine zweite Waschung vorzunehmen, nachdem man die Phosphorlösung beseitigt hat. Der rothe Phospbor wird auf einem Colatorium von der Salzlauge getrennt und mit reinem Wasser abgewaschen.

Nach dem oben mitgetheilten Versuche von Hittorf wird es möglich sein, die Bereitung des rothen Phosphors auch im Grossen sehr zu beschleunigen dadurch, dass man den farblosen Phosphor, gut abgetrocknet, in einem luftleer gemachten, eisernen, dicht verschlossenen Gefässe über 300° C. erhitzt. Der Phosphor wirkt bei dieser Temperatur nicht auf das Eisen, erst bei Glühhitze.

Die Farbe des rothen Phosphors ist bei feiner Zertheilung zwischen Scharlachroth und Carminroth, in Masse erscheint er braunroth, auf der Bruchfläche eisenschwarz, spröde, von muschligem Bruche und unvollkommenem Metallglanze. Sein specifisches Gewicht ist bei 17° C. 2,089 bis 2,106, also grösser als das des farblosen Phosphors; seine specifische Wärme aber nicht verschieden von der des farblosen, nach Regnault [1]) nämlich 0,1698.

An der Luft hält sich der rothe Phosphor unverändert, er leuchtet deshalb nicht. Völlig frei von farblosem Phosphor wirkt er nicht giftig. Er wird weder von Aether, noch Oelen, noch von Schwefelkohlenstoff gelöst. Unter gewöhnlichem Drucke, in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf 261° C. erhitzt, verwandelt er sich in farblosen Phosphor und in der Nähe dieser Temperatur entzündet er sich bei Zutritt von Luft. Wenn man rothen Phosphor mit Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte erhitzt, z. B. mit Terpentinöl, so löst sich etwas davon, wahrscheinlich in Folge der Umänderung in farblosen Phosphor, denn beim Erkalten der Lösung scheidet sich rother Phosphor nicht ab.

Das chemische Verhalten des rothen Phosphors ist zwar wesentlich das des farblosen Phosphors, er steht diesem aber hinsichtlich des Vereinigungsstrebens bedeutend nach, nur im fein vertheilten Zustande kann dies grösser erscheinen. Er verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod, aber weniger energisch, mit Schwefel erst über 200° C. Von heisser Salpetersäure wird er oxydirt, mit manchen oxydirenden Körpern verrieben entzündet er sich nicht oder doch erst in höherer Temperatur, andere wirken oxydirend, aber weniger energisch als auf farblosen Phosphor, nur mit chlorsaurem Kali verpufft er leicht und heftig. Durch eine mit Schwefelsäure vermischte Lösung von chromsaurem Kali wird er in Masse nicht verändert; mit concentrirter Alkalilauge erhitzt giebt er Phosphorwasserstoffgas und Phosphorigsäure-Salz [2]).

Sehr interessant sind die Versuche Hittorf's [3]) über das Verhalten des rothen Phosphors beim Erhitzen in verschlossenen Röhren, weit über die Temperatur, bei welcher er sich unter gewöhnlichem Drucke in farblosen Phosphor umwandelt. Der rothe Phosphor wird dabei keineswegs zu

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 496. — [2]) Ueber die Einwirkung des Phosphors auf kohlensaure Alkalien und alkalische Erden, siehe Dragendorff: Chem. Centralbl. 1861, S. 865. — [3]) a. a. O.

farblosem Phosphor, sondern es bildet sich in dem Raume, eine mit der Temperatur steigende Menge von Dampf aus dem rothen Phosphor, aber sobald das entsprechende Maximum der Dichte und Spannkraft des Dampfes eingetreten ist, bleibt der übrige rothe Phosphor unverändert. Beim Erkalten verdichtet sich der entstandene Dampf zu farblosem Phosphor. Man erkennt, dass sich eben auf dies Verhalten des rothen Phosphors die Möglichkeit gründet, denselben aus farblosem Phosphor, bei erhöhter Temperatur, unter verstärktem Drucke darzustellen (siehe oben). Die Dichte und Spannkraft des unter den fraglichen Verhältnissen aus rothem Phosphor entstehenden Dampfes sind geringer, als die Dichte und Spannkraft des unter gleichen Verhältnissen aus farblosem Phosphor entstehenden Dampfes; denn während die Tension des letzteren Dampfes bei 290° C. 760mm beträgt (Siedepunkt des farblosen Phosphors), beträgt die Tension des Dampfes aus rothem Phosphor bei 358° C. nur 31mm [1]). Man sollte danach glauben, dass der Dampf von farblosem Phosphor, wenn er in einen heisseren Raum tritt, unter Ablagerung von rothem Phosphor an Dichte und Spannkraft verlieren müsste, dies ist indess nicht der Fall, aber Hittorf fand, dass, wenn Phosphordampf über die Glühhitze erhitzt wird, er sich beim Erkalten zum Theil zu rothem Phosphor verdichtet und in um so grösserer Menge zu diesem, je stärker die Glühhitze war.

Es ist Hittorf gelungen, den rothen Phosphor krystallisirt zu erhalten; schmelzendes Blei löst nämlich bei höherer Temperatur Phosphor auf und entlässt ihn beim Erkalten theilweise in Krystallen. Man füllt eine weite starke Röhre aus schwerflüssigem Glase, die unten zugeschmolzen ist, zum vierten Theile mit farblosem Phosphor, den Rest der Röhre mit Bleistücken, macht die, etwas ausgezogene, Röhre mittelst der Luftpumpe frei von Luft und Feuchtigkeit und schmilzt sie zu. Die Röhre wird dann, eingebettet in gebrannte Magnesia, in einer eisernen, an beiden Enden durch Verschraubungen verschlossenen Röhre, 8 bis 10 Stunden lang mittelst Bunsen'scher Gasbrenner (Hittorf benutzte fünf) erhitzt. Nach dem Erkalten zeigen sich auf dem Bleie schöne, stark metallglänzende, schwarze, an der Luft unveränderliche Krystallblätter, die Phosphor sind. Sie erreichen oft die Länge mehrerer Linien und erscheinen dann wie Tulpenblätter gebogen. Sie sind immer sehr dünn; die dünneren lassen noch gelbrothes Licht durch, die dünnsten sind nicht schwarz, sondern roth.

Das Blei wird durch die Aufnahme des Phosphors bedeutend schwerflüssiger. Um die Krystallblättchen in grösserer Menge zu erhalten, ist es zweckmässig, solche Bleistücken zu benutzen, welche schon einmal in der Röhre gedient haben. Wird die Hitze nicht zu gross, so schmelzen dieselben nicht mehr zu einem Klumpen, sondern erweichen nur, und bieten der Krystallisation eine grosse Fläche. Während des Erhitzens dreht man die Röhre von Stunde zu Stunde etwas, schliesslich lässt man dann aber die Röhre mehrere Stunden lang in der letzten Lage.

Der krystallisirte Phosphor ist auch noch in dem Bleie in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen. Bringt man dasselbe in ein feinlöch-

[1]) Hittorf benutzte zum Erhitzen auf bestimmte Temperaturen Dampfbäder, nämlich den Dampf von siedendem Benzoësäurehydrat (255° C.), Quecksilberchlorid (307° C.), Quecksilberbromid (324° C.), Quecksilberjodid (358° C.), Schwefel (447° C.), Schwefelphosphor: PS_5 (530° C.).

riges Porzellansieb und hängt man dies unter die Oberfläche von stark verdünnter Salpetersäure (1,1 specif. Gewicht), so wird das Blei gelöst, und die Phosphorkrystalle bleiben zurück. Man behandelt sie, abgewaschen, mit heisser concentrirter Salzsäure, welche anhängendes Bleioxyd und etwas Blei beseitigt; absolut frei von Blei werden sie aber nicht. Diese Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope als Rhomboëder, so dass also der Phosphor wahrscheinlich isomorph ist mit Arsen, Antimon, Wismuth.

Hittorf nennt den so erhaltenen krystallisirten Phosphor, krystallisirten metallischen Phosphor und betrachtet den rothen Phosphor als amorphen metallischen Phosphor. Der farblose Phosphor ist nach ihm nichtmetallischer Phosphor. Man wird sich erinnern, dass Regnault in ähnlicher Weise ein metallisches und nichtmetallisches (glasiges) Selen unterscheidet [1]). Die Dichtigkeit, das specifische Gewicht, des krystallisirten metallischen Phosphors ist grösser als die des amorphen, des rothen Phosphors, nämlich: 2,34 bei 15,5° C.; sein Atomvolum im starren Zustande also $\frac{31}{2,34} = 13,25$. Nimmt man das von Herapath für das Arsen gefundene specif. Gewicht 5,67, so ist das Atomvolumen des Arsens genau eben so gross, denn $\frac{75}{5,67} = 13,25$. Wenn man rothen Phosphor längere Zeit hindurch der Siedhitze des Schwefels aussetzt, so wird er schwarzviolett und erhält er die Dichte des krystallisirten Phosphors, aber krystallinische Structur ist nicht zu erkennen.

Das elektrische Leitungsvermögen des metallischen Phosphors ist gering, im Vergleich zu dem der gewöhnlichen Metalle, aber sehr gross mit dem des farblosen Phosphors verglichen, der zu den Isolatoren gehört.

Der krystallisirte metallische Phosphor ist weniger flüchtig als der amorphe; in einer Röhre eingeschlossen auf 324° C. erhitzt, bemerkte Hittorf keine Tropfen von farblosem Phosphor, sie zeigten sich erst bei 358° C.

Thénard hat die Beobachtung gemacht, dass geschmolzener und plötzlich abgekühlter Phosphor schwarz werde. Regnault sagt, der Phosphor müsse sehr rein, mehrmals destillirt sein, solle er diese Farbenveränderung erleiden und Blondlot [2]) hat dies bestätigt. Letzterer behauptet sogar, die schwarze Farbe sei dem völlig reinen Phosphor eigen, gelblicher Phosphor werde bei wiederholter Destillation erst farblos und dann schwarz, auch bei langsamem Erkalten.

Es ist oben, Seite 818, erwähnt worden, dass der Stangenphosphor unter Wasser eine Veränderung erleide. Es bildet sich nämlich auf demselben eine undurchsichtige Rinde und diese ist die Veranlassung, dass der Phosphor mit der Zeit sein durchscheinendes Ansehen verliert. Die Entstehung dieser Rinde wird beschleunigt, wenn man den Phosphor geschmolzen unter Wasser in einer verschlossenen Flasche bei 40° C. erhält. Berührt man die Rinde mit einem Eisendrahte, so springt sie ab und erneuert sich bald wieder. Ueber die Natur dieses undurchsichtigen Ueberzugs

[1]) Döbereiner nannte in seinen Vorträgen den Demant nichtmetallischen Kohlenstoff, den Graphit metallischen Kohlenstoff (O). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCVI, S. 254.

sind die Ansichten sehr getheilt. H. Rose und Marchand halten ihn für krystallinisch gewordenen Phosphor, vergleichen die Umänderung also mit dem sogenannten Absterben des Bonbonzuckers. Pelouze glaubt, dass der Ueberzug bisweilen ein Hydrat sei und Mulder nimmt ihn für eine Verbindung von Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoff. Nach Baudrimont entsteht der Ueberzug dadurch, dass die Phosphorstangen durch den vom Wasser absorbirten Sauerstoff nicht gleichmässig an der Oberfläche oxydirt und gelöst, sondern unregelmässig angefressen, gefurcht werden; in luftfreiem Wasser soll sich der Ueberzug nicht bilden.

Um den Phosphor, welcher im Laufe der Zeit undurchsichtig oder durch Einwirkung von Licht oberflächlich roth geworden ist, wieder durchscheinend und farblos zu machen, erhitzt man ihn mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, oder, nach Wöhler, mit einer concentrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali, zu der man Schwefelsäure gegeben hat, oder, nach Böttger, mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist, im Allgemeinen also mit oxydirenden Körpern, welche auf den veränderten Phosphor, wegen dessen Zertheilung leichter einwirken, als auf den unveränderten.

Der meiste käufliche Phosphor enthält Arsen. Das Arsen kommt in denselben aus arsenhaltiger Schwefelsäure, welche man zur Zersetzung der Knochen angewandt hat. Wird solcher Phosphor durch Salpetersäure oxydirt, so scheidet sich beim Eindampfen der entstandenen Lösung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure, wenn die Lösung eine hohe Concentration erreicht hat, der Siedepunkt derselben sich sehr erhöht hat, das Arsen als schwarzes Pulver aus, indem die phosphorige Säure oder der durch deren Zersetzung auftretende Phosphorwasserstoff reducirend auf die Arsensäure wirken. Aus der von überschüssiger Salpetersäure durch Abdampfen befreiten Lösung fällt auch Schwefelwasserstoff, nach einiger Zeit und beim Erwärmen auf 40 bis 50° C., gelbes Schwefelarsen, wenn Arsen vorhanden ist. Enthält der Phosphor Antimon, das auch zuweilen darin vorkommen soll, so ist der Niederschlag orangefarben (Schwefelantimon). Wird die durch Oxydation mittelst Salpetersäure erhaltene Phosphorsäure-Lösung auf Zusatz von Chlorbarium gefällt oder getrübt, so enthielt der Phosphor Schwefel.

Das Aequivalent des Phosphors ist zuerst von Berzelius aus der Menge des Silbers und Goldes berechnet worden, welche aus einer Silberlösung durch Phosphor gefällt wird (Seite 822). Da der Phosphor hierbei zu Phosphorsäure: PO_5 wird, also 5 Aeq. Sauerstoff aufnimmt, und da das Silberoxyd nach der Formel: AgO zusammengesetzt ist, so berechnet sich für das Aequivalent des Phosphors diejenige Gewichtsmenge Phosphor, welche 5 Aeq. Silber ausscheidet, und es wird also das Aequivalent abhängig von dem Aequivalente des Silbers. 0,8115 Grm. Phosphor fällten 13,98 Grm. Silber; wird das Aequivalent des Silbers zu 108 genommen, so ist danach das Aequivalent des Phosphors: $\frac{0,8115 \,.\, 108 \,.\, 5}{13,98} = 31,35$.— Pelouze benutzte das Phosphorsuperchlorür: PCl_3 zur Bestimmung des Aequivalents, indem er das Superchlorür durch Wasser zersetzte und die Menge der entstandenen Salzsäure durch Silberlösung ermittelte. 3 Aeq. Salzsäure, oder Chlor, entsprechen 1 Aeq. Phosphor, denn PCl_3 und $3\,HO$

geben: PO_3 und 3 HCl. Er kam zu der Zahl 32. — Schrötter [1]) verbrannte gewogene Mengen rothen Phosphors im trocknen Sauerstoffgase und wog die entstandene Phosphorsäure. Im Mittel lieferte 1 Gewichtstheil Phosphor 2,289 Gewichtstheile Phosphorsäure. Ist nun die Phosphorsäure nach der Formel: PO_5 zusammengesetzt, und man darf dies glauben, so kommen auf 5 Aeq. Sauerstoff, auf 40 Gewichtstheile, 31,027 Gewichtstheile Phosphor, welche das Aequivalent repräsentiren. Dafür ist die Zahl 31 genommen, zu welcher auch Dumas [2]) durch die Analyse des Phosphorsuperchlorürs gekommen ist. — Jacquelain's [3]) Versuche zur Bestimmung der Aequivalente verdienen, nach Schrötter, kein Zutrauen.

Das auf diese Weise gefundene Aequivalent des Phosphors stimmt nicht mit dem Volumatomgewichte überein, wenn wir annehmen, dass die Verbindungen des Phosphors analog zusammengesetzt sind denen des Stickstoffs, sondern ist nur halb so gross als das aus dem specifischen Gewichte des Phosphordampfes sich ergebende Volumatomgewicht. Während also bei dem Stickstoff das Aequivalent (N) von 2 Vol. Stickstoffgas gebildet wird, wenn $O = 8 = 1$ Vol.; $H = 0,5 = 1$ Vol., so wird bei dem Phosphor das Aequivalent (P) von 1 Vol. Phosphordampf gebildet. Oder nimmt man $\Theta = 16 = 1$ Vol., $H = 1 = 1$ Vol., so ist $P = \frac{1}{2}$ Vol. Bei dem Phosphorwasserstoff wird davon ausführlicher geredet werden.

Der Phosphor, früher nur chemischen Zwecken dienend, erleidet jetzt die ausgedehnteste Anwendung zur Fabrikation der Reibzündhölzer, und wird auch in bedeutender Menge als Mittel zur Vertilgung der Ratten und Mäuse benutzt. Er ist für letzteren Zweck unschätzbar, indem er die Anwendung des weissen Arseniks entbehrlich macht, der, weil er ungefärbt, geruchlos und geschmacklos ist, so leicht Veranlassung giebt zu Vergiftungen durch Verwechslung mit anderen weissen Körpern und so gut dem Verbrechen des Giftmordes dienen kann. Der Verkauf von weissem Arsenik zum Vertilgen der Ratten und Mäuse, an das Publicum, kann jetzt ganz untersagt, oder doch sehr eingeschränkt werden.

Der Phosphor wird als Rattengift und Mäusegift in der Form von phosphorhaltigem Mehlbrei oder Mehlteig angewandt (Phosphorteig, Phosphorbrei). Zur Darstellung desselben giebt man Stangenphosphor (denn, selbstverständlich, nur dieser ist anwendbar, der rothe Phosphor nicht) in eine Reibschale, übergiesst ihn darin mit heissem Wasser und setzt nach und nach, unter fortwährendem Verreiben Mehl hinzu, so dass eine breiige oder teigige Masse entsteht, die man dann noch mit mehr Wasser und Mehl vermischen kann. Der Phosphor wird so bei dem Verreiben, wenn man die Temperatur über seinen Schmelzpunkt erhält, sehr fein in der Masse vertheilt. Es ist eine nur geringe Menge von Phosphor erforderlich, auf 64 Thle. Mehl reicht 1 Thl. Phosphor aus. Die Masse wird von den Thieren mit grosser Begierde gefressen, ohngeachtet des widerwärtigen Geruchs und zwar nicht allein von Ratten und Mäusen, sondern auch von anderen Thieren, z. B. Hühnern, was bei dem Auslegen wohl zu berücksichtigen ist. Was man Instinct nennt, schützt also die Thiere nicht.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 435. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 23. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 203 u. Bd. LVII, S. 15.

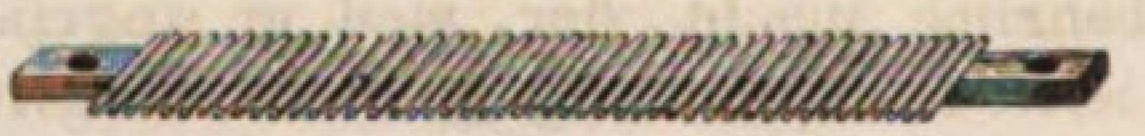
Nimmt man anstatt des Wassers eine Abkochung von Mehl, oder röstet man einen Theil des Mehls, so wird der Teig den Thieren noch angenehmer. Braune Butter, Anisöl, Moschus, die man wohl zusetzt, um die Thiere anzuziehen, sind überflüssig. Man streicht den Brei und Teig auf Holzspähne und legt diese aus, oder man bestreicht Papier mit dem Breie, lässt ihn eintrocknen, zerschneidet das Papier in Streifen und steckt diese in die Mäuselöcher u. s. w.

Zur Fabrikation der Reibzündhölzer werden zunächst längere Hölzchen, aus völlig astfreien Scheiten weichen Holzes, meistens Fichtenholz, oder Tannenholz gehobelt, mittelst eines Hobels, an dessen Eisen sich zwei schneidende Oesen befinden, wie es Fig. 193 zeigt. Diese längeren Hölzchen werden dann bundweise, nachdem dieselben durch Lagern an einem trocknen Orte völlig ausgetrocknet sind, mit Hülfe eines Messers, das einem Wurzel-Schneidemesser der Apotheken gleicht, in die kleineneren Hölzchen von der erforderlichen Länge (etwa 2 Zoll) zerschnitten. Kinder legen hierauf diese Hölzchen auf schmale Brettchen mit je 50 rinnenförmigen Vertiefungen, in diese Vertiefungen (Fig. 194), stecken dann die Brettchen auf die hölzernen Schrauben der (Fig. 195) gezeichneten Vorrichtung und schrauben sie fest, wenn 20 derselben übereinander aufgesteckt sind. Durch vorsichtiges Aufstossen der 1000 Stück so eingeklemmten Hölzchen auf eine glatte Fläche, bringt man alle Spitzen derselben in eine Ebene (Fig. 196). In neuerer Zeit sind noch einfachere und mehr fördernde Vorrichtungen für den Zweck erfunden worden.

Fig. 193.

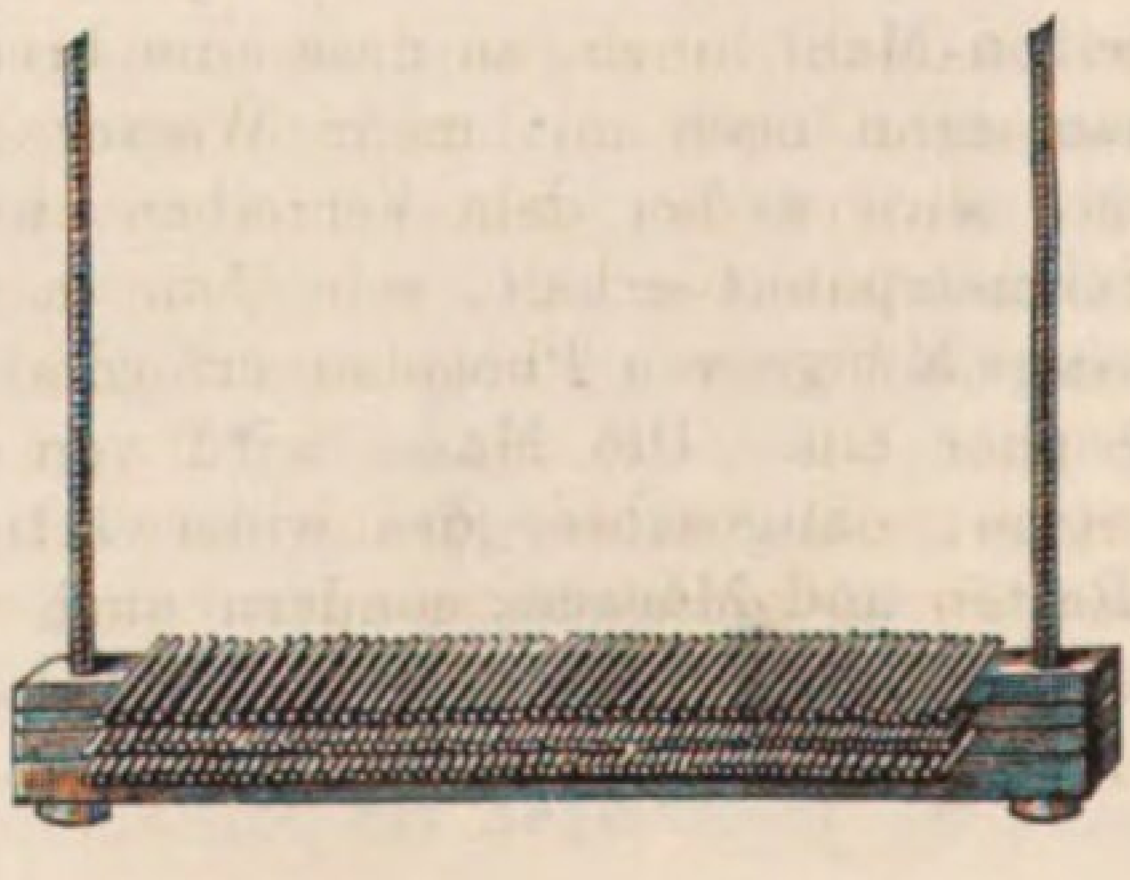


Fig. 194.



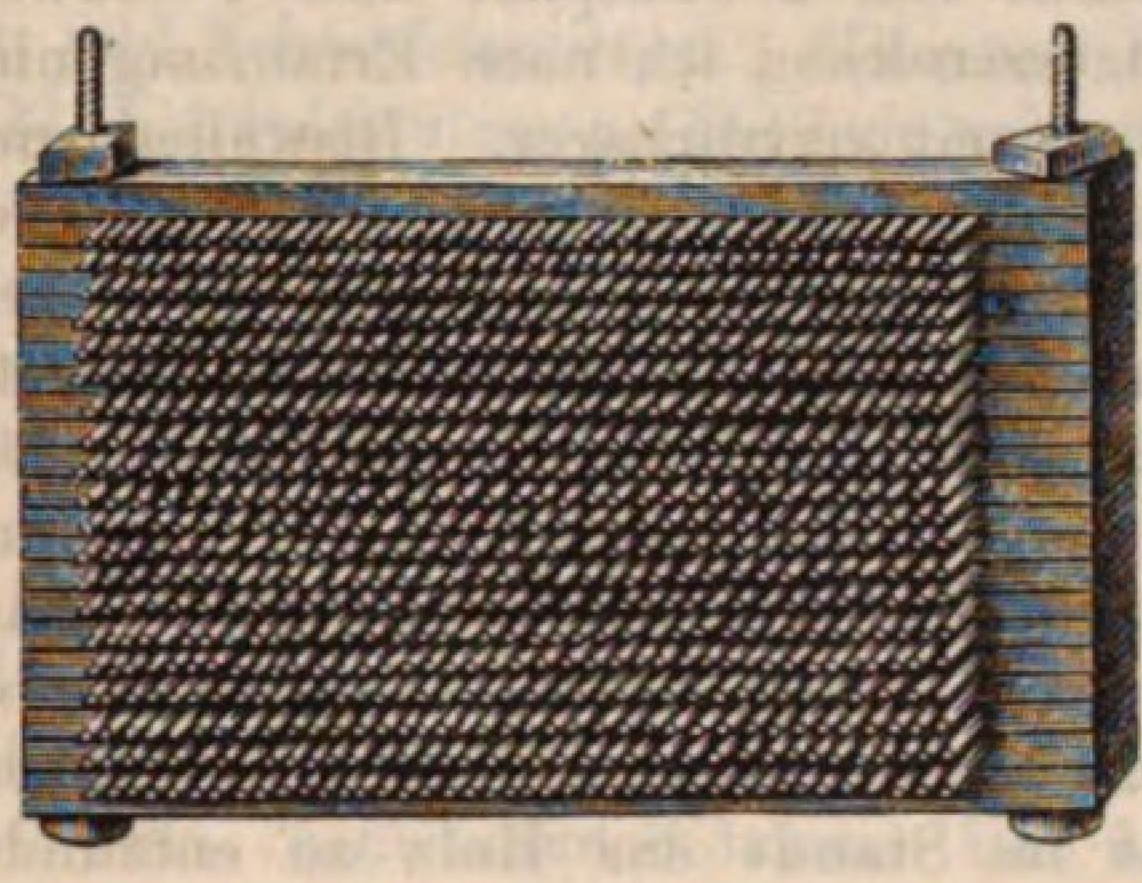
Der für die Hölzchen bestimmte Schwefel wird in einem flachen, vierseitigen, eisernen Kasten, in dessen Mitte, möglichst horizontal, ein völlig ebener Stein liegt, durch ein gelindes Feuer flüssig erhalten. Man bringt so viel Schwefel in den Kasten, dass der flüssige Schwefel so hoch über dem Steine steht, als der Schwefel an den Hölzchen hinaufreichen soll, taucht die Spitzen der eingespannten Hölzchen in den Schwefel, so dass sie auf den Stein aufstossen, und schleudert, nach dem Herausziehen, den Ueberschuss des anhängenden Schwefels in den Kasten zurück. Alle 1000 Hölzchen werden so in einem Augenblicke an den Spitzen gleichförmig mit Schwefel überzogen. Von Zeit zu Zeit wirft man Stangenschwefel in den Kasten, damit der flüssige Schwefel die gleiche Tiefe behalte.

Fig. 195.



Auf dieselbe Weise, wie mit Schwefel, nämlich durch Eintauchen, überzieht man nun auch die geschwefelten Spitzen der Hölzer mit der Phosphormischung, der Zündmasse, welche auf einem ebenen, völlig horizontal liegenden Steine etwa liniendick gleichmässig ausgebreitet ist. Schliesslich werden die Hölzchen, die überzogenen Spitzen nach unten hängend, in tragbaren Gestellen in die Trockenstube gebracht und nach dem Trocknen verpackt.

Fig. 196.



Begreiflich ist die Zündmasse das Wichtigste an den Zündhölzchen, und zahllose Vorschriften zur Darstellung dieser Masse sind gegeben worden. Man macht eine concentrirte Lösung von Leim oder arabischem Gummi in heissem Wasser und vermischt mit dieser, mittelst eines Quirls, den Phosphor und die übrigen Zusätze, bei einer den Schmelzpunkt des Phosphors etwas übersteigenden Temperatur. Die Zusätze waren anfangs erdige, namentlich auch rauhe Substanzen (geschlämmte Kreide, gepulverter Bimsstein u. s. w.), neben verschiedenen Farbestoffen (Zinnober, Russ, Umbra u. s. w.). Eine so bereitete Zündmasse brennt ruhig und langsam, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft ab, wenn sie durch Reibung entzündet worden ist. Später wandte man, allein, oder mit jenen Zusätzen, sauerstoffabgebende Verbindungen an, wie Mennige, Braunstein, Salpeter, chlorsaures Kali, durch deren Sauerstoff nun der Phosphor in der Masse verbrannt wurde, und jetzt kommen fast nur noch Hölzchen mit einer derartigen Masse vor. Man nimmt aber jetzt in der Regel salpetersaures Bleioxyd und Bleisuperoxyd als zündende, die Verbrennung des Phosphors bewirkende Zusätze. Ein Gemisch von salpetersaurem Bleioxyd und Bleisuperoxyd wird erhalten durch Uebergiessen von Mennige (Verbindung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd) mit Salpetersäure und Eintrocknen des entstehenden braunen Breies bis zur vollständigen Verjagung der freien Salpetersäure. Auf 2 oder 3 Thle. Mennige ist 1 Thl. Salpetersäure von 1,384 specif. Gewicht (40^0 B.) zu nehmen. Die Operation wird in Porzellanschalen oder Schalen von hartem Steinzeug ausgeführt, in denen man die Masse auch eintrocknet. Der braune Rückstand darf nicht sauer reagiren, die Hölzchen werden sonst nach einiger Zeit unbrauchbar, weil vorhandene freie Salpetersäure den Phosphor allmälig oxydirt. Man verwandelt den trocknen braunen Rückstand in Pulver und vermischt dies und den Phosphor mit der Leimlösung oder Gummilösung. Die Menge des Leims oder Gummi ist von Wichtigkeit; ist sie zu gering, so hält die Zündmasse nicht genügend zusammen, um sich durch Reiben entzünden zu lassen; ist sie zu gross, so springt die Masse beim Reiben ab. Die Anwendung von oxydirenden Zusätzen zu der Zündmasse hat ermöglicht, die Menge des Phosphors bedeutend zu vermindern; früher betrug der Phosphor bis $^1/_3$ der Masse, jetzt etwa $^1/_{12}$ oder $^1/_{15}$, ja bisweilen noch weniger. Beim Einrühren, Einquirlen des Phosphors hat man sorgfältigst Entzündung einzelner Theilchen desselben zu verhüten; die entstandene Phosphor-

säure macht die Hölzchen feuchtigkeitanziehend. Um den Phosphor kalt beimischen zu können, ist empfohlen worden, ihn in Schwefelkohlenstoff zu lösen oder die flüssige Verbindung von Phosphor und Schwefel anzuwenden, wie sie durch Zusammenschmelzen von 2 Phosphor und 1 Schwefel unter Wasser erhalten wird. Der letzteren kann ich nach Erfahrung nicht das Wort reden, sie macht die Masse weit oxydirbarer. Bisweilen giebt man der Zündmasse an den Hölzchen einen Ueberzug, der sie gegen Feuchtigkeit und Oxydation schützt. Man taucht sie nämlich in eine weingeistige Harzlösung, oder man setzt sie der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, wodurch ein Hauch metallglänzenden Schwefelbleies entsteht, besonders schön, wenn vorher die Hölzchen (natürlich nur die Zündmasse) in Bleizuckerlösung getaucht wurden. Weshalb man die Zündmasse nicht unmittelbar auf das Holz aufträgt, sondern diesem erst einen Ueberzug von Schwefel giebt, ist leicht zu beantworten. Unter gewöhnlichen Umständen ist die Zündmasse nicht im Stande das Holz zu entzünden, aber wohl den leicht entzündbaren Schwefel; dieser überträgt dann die Verbrennung auf das Holz. Da aber brennender Schwefel zum Husten reizt und belästigt, so macht man wohl das Holz auf andere Weise leichter entzündbar. Man taucht die Spitzen der Hölzchen in schmelzende Stearinsäure, nachdem man sie vorher auf einer heissen Platte bis zur anfangenden Verkohlung erhitzt und dadurch völlig trocken gemacht hat, giebt ihnen auch wohl noch einen Ueberzug von wohlriechendem Harze (Benzoë). Die glatte cylindrische Form der Zündhölzchen ist für leichte Entzündung des Holzes die ungeeignetste, das Feuer kann nicht gut anfassen; je eckiger, rauher die Oberfläche des Holzes desto besser. Man macht deshalb wohl die Hölzchen zart gestreift. Als Reibfläche zum Entzünden der Hölzchen wurde früher vorzüglich Fischhaut genommen; sie ist sehr wenig geeignet, sie reibt nicht, sondern reisst. Besser sind Sandstein, und unglasirtes, rauhes, gereiftes Porzellan, vortrefflich aber ist Pappe. Man beachte, dass durch Reibung Wärme erzeugt werden soll, deshalb eignen sich Flächen von schlechten Wärmeleitern am besten.

In dem Folgenden gebe ich die Zusammensetzung von Zündmassen verschiedener Art. 5 Leim, 3 geschlämmte Kreide, $^1/_4$ bis $^1/_3$ Zinnober, $2^1/_8$ Phosphor. — 7 Leim, $1^1/_2$ geschlämmte Kreide, $1^1/_2$ gepulverten Bimsstein, 1 rothes Eisenoxyd oder Umbra, $2^3/_4$ Phosphor. — 5 Leim, 3 Kreide, 1 Braunstein, $^1/_8$ Kienruss, 2 Phosphor. — 14 Gummi, 40 Mennige, 25 Salpetersäure, 12 Wasser, $4^2/_3$ Phosphor. — 6 Leim, 4 Schwefelantimon, 1 chromsaures Kali, 4 Phosphor. — Ein Zusatz von chlorsaurem Kali zu der Zündmasse macht, dass dieselbe sich mit einem Knalle entzündet und prasselnd abbrennt. Die Zündkerzen haben meist eine solche Masse, die hohe Temperatur beim Abbrennen entzündet den mit Wachs getränkten Docht.

Den gewöhnlichen Reibzündhölzchen kann man den sehr begründeten Vorwurf machen, dass sie höchst feuergefährlich sind und dass ihre Zündmasse giftig ist. Wie viele Feuersbrünste sind durch die Zündhölzer entstanden [1]) und wie oft haben Kinder sich vergiftet, indem sie die Zündhölz-

[1]) Es kommen hier Hölzchen vor, deren Zündmasse beim Abbrennen theilweis weit weg geschleudert wird, welche, wie man sagt, stark spritzen. In Braunschweig ereignete sich kürzlich Folgendes. In einem Zimmer befand sich, 2 Fuss von einer Portière entfernt, der Behälter für Zündhölzer und darunter die Reibfläche. Das

chen in den Mund genommen! Man hat deshalb danach getrachtet, diese Zündhölzchen durch andere, weniger feuergefährliche und nicht giftige, zu verdrängen, bislang aber mit nur geringem Erfolge. Die Zündmasse solcher Hölzchen besteht wesentlich aus chlorsaurem Kali oder chromsaurem Kali und Schwefelantimon. Eine aus Leim, 8 Thln. chlorsaurem Kali und 1 Thl. Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum nigrum*) bestehende Zündmasse entzündet sich nicht auf jeder Reibfläche, wohl aber auf einer Reibfläche, welche mit rothem Phosphor überzogen ist. Es wird rother Phosphor mit Leimlösung verrieben und die Masse dann auf Holz gestrichen. Bei chlorsaurem Kali sind Vorschriften zu phosphorfreien Zündhölzchen gegeben (II. 2. S. 236 [1]).

In geringer Menge wird der Phosphor auch als Arzneimittel benutzt und zwar als äusserliches und innerliches. Das Phosphorliniment (*Linimentum s. Oleum phosphoratum*) wird erhalten durch Lösen von Phosphor in einem fetten Oele, in gelinder Wärme. Das Liniment dient zu Einreibungen und man muss darauf sehen, dass nicht ungelöster Phosphor darin schwimmt. Die eingeriebenen Stellen leuchten lange Zeit im Dunkeln, man kann sich mit der Lösung Hände und Gesicht leuchtend machen, ohne Gefahr. — Der phosphorhaltige Aether (*Aether phosphoratus*) ist eine Lösung von Phosphor in Aether. Je weniger Weingeist und Wasser der Aether enthält, desto reichlicher löst er den Phosphor. Man körnt den Phosphor durch Schütteln mit warmem Weingeist (Seite 819), wäscht das Pulver mit Aether ab und übergiesst es dann mit dem Lösungsmittel. Beide Lösungen müssen gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

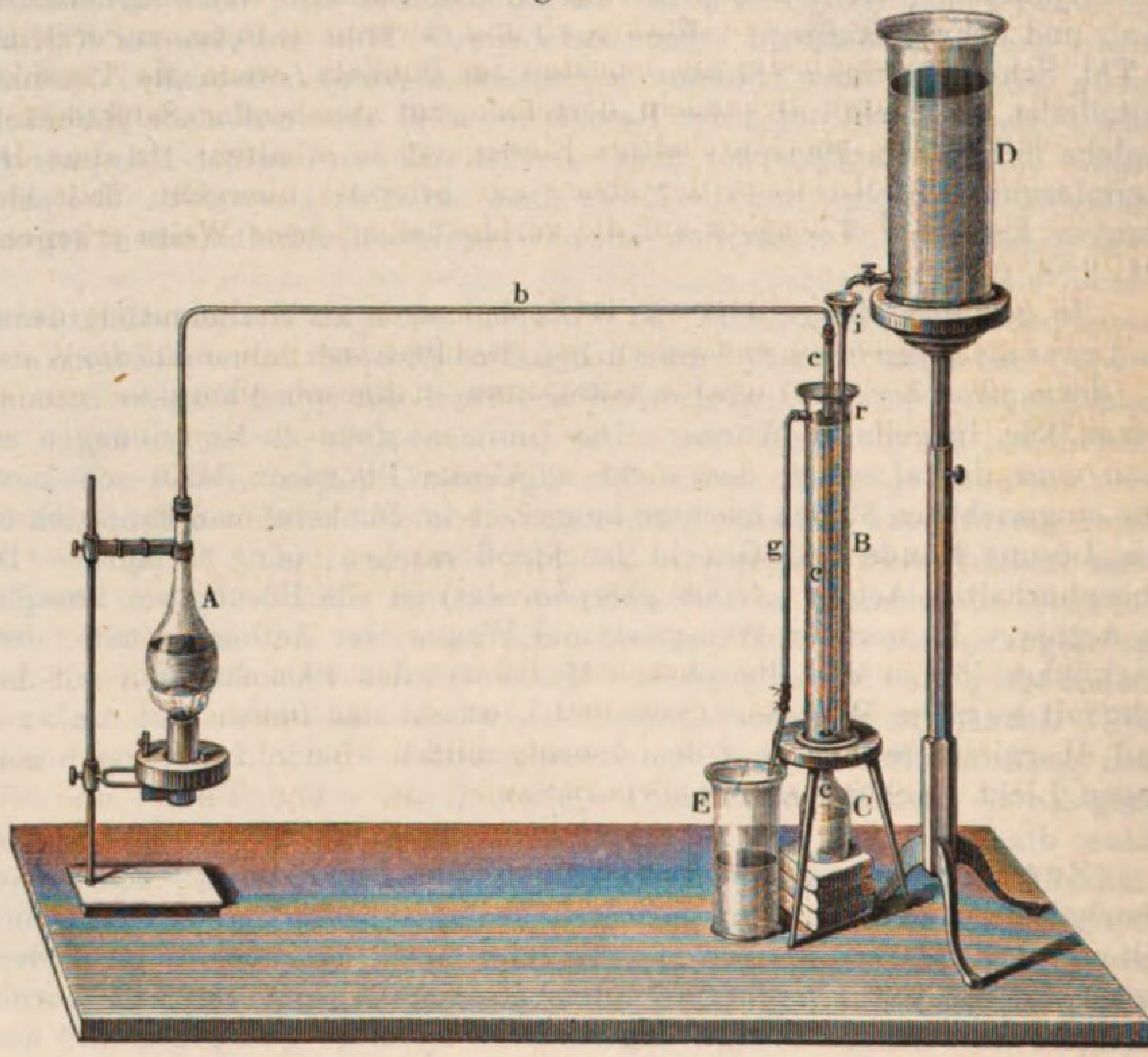
Zur Erkennung und Auffindung des Phosphors. — Die phosphorhaltige Masse der Zündhölzchen, Jedermann zugänglich, wird nicht selten zu Selbstvergiftungen benutzt und auch die Vergiftung Anderer damit, so wie mit Phosphorteig (dem Rattengifte), ist versucht worden. Dass der Versuch der Vergiftung Anderer kaum je gelingen kann, muss Jedem einleuchten, der den auffallenden, höchst widerwärtigen Geruch kennt, welchen der Phosphor den Speisen und Getränken ertheilt. Wir verdanken Mitscherlich ein vortreffliches Verfahren, um ausserordentlich kleine Mengen von Phosphor bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in Speisen, Ausgebrochenem, Mageninhalte u. s. w. nachzuweisen. Die zu untersuchende verdächtige Substanz wird mit etwas Schwefelsäure und der erforderlichen Menge Wasser in einen kleinen Kolben *A* gegeben (Fig. 197 a. f. S.), der über einer Spirituslampe steht. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in der Mündung des Kolbens das lange horizontale Ableitungsrohr *b*, das sich am Ende nach unten biegt und hier, durch einen Kork hindurch, in das senkrechte Kühlrohr des gläsernen Kühlapparats *B*

Dienstmädchen entzündet ein Hölzchen um das Gas anzuzünden, und als sie dies gethan, brennt hinter ihr die Portière. Ich wurde vom Staatsanwalt aufgefordert, mich gutachtlich zu äussern, ob es möglich sei, dass das Zündhölzchen die Ursache des Brandes sein könne und ich äusserte mich bejahend. Am andern Tage sass in einer Restauration mir gegenüber ein Herr, der ein Zündhölzchen benutzte; ein Stück brennender Zündmasse flog über den Tisch und verbrannte meinem Nachbar die Weste; die Entfernung wurde gemessen, sie betrug 5 Fuss! Eben so leicht wie auf die Weste konnte die brennende Masse ins Gesicht, ins Auge fliegen.

[1]) Leider befindet sich auf Seite 237 ein sehr unangenehmer Druckfehler, es steht dort $^1/_{80}$ für $^1/_8$, was ich zu berichtigen bitte.

tritt. Dieser Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder *r*, mit einer Oeffnung im Boden, worin das gläserne, unten spitz zulaufende Kühlrohr *ccc*

Fig. 197.



mittelst eines Korkes befestigt ist. Der Cylinder steht auf einem hölzernen, in der Mitte mit einem Loche versehenen Dreifusse. Aus einem Wasserbehälter *D* lässt man durch die lange Trichterröhre *ii* kaltes Wasser in den Cylinder fliessen, während das warme Wasser oben seitwärts durch *g* abfliesst. Unter das Kühlrohr wird die Flasche *C* gestellt; sie dient zur Aufnahme des Destillats. Man erhitzt nun den Kolben bis zur Destillation. Da wo die Dämpfe in das Kühlrohr treten, bemerkt man im Dunkeln fortwährend ein deutliches Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring, wenn Phosphor in den fraglichen Substanzen vorhanden ist. Die Masse von einigen Zündhölzchen reicht aus, um anhaltendes Leuchten hervorzurufen. Enthält die Substanz Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so hindern diese das Leuchten, aber Aether und Alkohol destilliren bald über und dann tritt das Leuchten ein. Nach beendeter Destillation findet man auf dem Boden der Vorlegeflasche nicht selten kleine Phosphorkügelchen und das Destillat enthält phosphorige Säure. Erhitzt man dasselbe mit starkem Chlorwasser und verdampft man es, wenn nöthig, so hat man dann in der Flüssigkeit Phosphorsäure, die sehr leicht durch molybdänsaures Ammon, oder durch Ammoniak und Magnesiaflüssigkeit (siehe Phosphorsäure) zu erkennen ist.

Wenn man die auf Phosphor zu untersuchenden Massen mit Stückchen Schwefel in einem Kolben oder einer Retorte längere Zeit hindurch erhitzt und kocht, so wird der Phosphor von dem Schwefel aufgenommen. Man wäscht dann die Schwefelstücken ab und erwärmt sie in einem Porzellanschälchen, im Wasserbade; sie leuchten im Dunkeln, wenn sie Phosphor enthalten, und durch Behandeln derselben mit rauchender Salpetersäure ist daraus eine phosphorsäurehaltige Flüssigkeit zu erhalten. In dem Destillate, was beim Erhitzen der Masse mit Schwefel übergeht, lässt sich meistens auch noch Phosphor auf die vorhin beschriebene Weise erkennen. (Lipowitz).

Die quantitative Bestimmung des Phosphors in Verbindungen, in denen er nicht als Phosphorsäure enthalten ist, geschieht fast immer auf die Weise, dass man ihn durch oxydirende Substanzen in Phosphorsäure verwandelt und diese bestimmt.

Verbindungen des Phosphors.

Die Verbindungen des Phosphors haben gleiche Constitution mit den analogen Verbindungen des Arsens und Antimons und gleichen diesen auch in anderer Hinsicht. Die drei Elemente bilden eine nicht weniger ausgezeichnete chemische Gruppe, wie Schwefel, Selen und Tellur, und wie Chlor, Brom und Jod. In mancher Beziehung stellen sich die Phosphorverbindungen auch neben die Stickstoffverbindungen.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sicherheit sind drei Oxydationsstufen des Phosphors gekannt, sämmtlich Säuren, nämlich unterphosphorige Säure: PO, phosphorige Säure: PO_3 und Phosphorsäure: PO_5. Die beiden letzteren kennt man im wasserfreien Zustande, als Anhydride, ferner als Hydrate und in Salzen, die erstere ist als Anhydrid noch nicht erhalten worden. Zweifelhaft ist die Existenz einer noch niedrigeren Oxydationsstufe, welche den Namen Phosphoroxyd erhalten hat.

Phosphoroxyd, P_2O (?). — Wenn Phosphor auf einem Porzellanscherben lebhaft verbrennt, so bleibt eine geringe Menge rother Substanz zurück, die man wohl für Phosphoroxyd hält. Sie kann aber auch rother Phosphor sein und dies ist wahrscheinlicher.

Wird zu Phosphor, der unter sehr heissem Wasser geschmolzen sich befindet, aus einem Gasbehälter Sauerstoffgas geleitet, so veranlasst jede Gasblase eine Verbrennung des Phosphors und es entsteht dabei neben Phosphorsäure, welche in Lösung geht, eine braunrothe pulvrige Substanz, die man ebenfalls als Phosphoroxyd betrachtet. Anhängender Phosphor kann, nachdem die Substanz ausgewaschen, durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Das Gasleitungsrohr, durch welches dem Phosphor das Sauerstoffgas zugeführt wird, muss wenigstens im unteren Theile aus einer dünnen Messingröhre bestehen, weil eine Glasröhre stets abspringt.

Marchand giebt an, dass Phosphoroxyd auf folgende Weise erhalten werde. Man schmilzt 5 Grm. Phosphor in einer starken Glaskugel, von $^1/_2$ Liter Inhalt, welche an eine lange, starke Röhre geblasen ist, verbreitet den schmelzenden Phosphor über die ganze Fläche der Kugel, wirft dann ein wenig salpetersaures Ammon in dieselbe und erhitzt die Stelle, wo dies liegt, gelinde über der Weingeistlampe. So wie das Salz zersetzt ist, tritt eine rothe Flamme aus dem Rohre heraus und die Kugel zeigt sich nachher mit Phosphoroxyd überzogen. Man wiederholt das Einwerfen von salpetersaurem Ammon und das Erhitzen, so lange noch unverbrannter Phosphor vorhanden ist. Dem so erhaltenen Producte ist Phosphorsäure und meistens unverbrannter Phosphor beigemengt. Man behandelt es deshalb mit Wasser und hierauf wiederholt mit einem Gemische von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, das dann durch Waschen mit Weingeist und Wasser entfernt wird (Böttger). Auch Phosphorsuperchlorür soll den Phosphor daraus auflösen (Leverrier). Bei längerem Liegen des phosphorhaltigen Oxyds in feuchter warmer Luft wird der Phosphor zu Säure oxydirt, die durch Wasser zu entfernen ist, und wenn man dasselbe vorsichtig erhitzt (nach Marchand in Wasserstoffgas), so lässt sich der Phosphor abdestilliren.

Benckiser kocht zur Bereitung des Oxyds den Phosphor in einer Lösung von Ueberjodsäure oder Jodsäure, oder in einem Gemenge von überjodsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure, oder von jodsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure, zerreibt das erhaltene starre Gemenge von Oxyd und Phosphor unter Wasser und kocht es noch einmal in den genannten sauren Flüssigkeiten.

Das nach der einen oder andern der angeführten Methoden dargestellte Phosphoroxyd ist mehr oder weniger rein roth und giebt zerrieben ein gelbes Pulver. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In Wasserstoffgas oder Stickstoffgas kann es bis zu 300° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; aber zwischen 350° und 400° C. zersetzt es sich in Phosphor, welcher abdestillirt, und in Phosphorsäure, welche zurückbleibt ($5 P_2O$ können geben: PO_5 und $9 P$). Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, aber wahrscheinlich erst bei der Temperatur, bei welcher es in Phosphor und Phosphorsäure zerfällt. In trockner Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, in feuchter wird es langsam oxydirt, ohne dass es dabei leuchtet. Wasser, Alkohol, Aether, Oele lösen es nicht auf. In trocknem Chlorgas entflammt es sich unter Bildung von Chlorphosphor und Phosphorsäure. Schwefel zersetzt dasselbe bei seinem Schmelzpunkte. Salzsäure wirkt nicht darauf; Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren es zu Phosphorsäure. Eisenoxydsalzlösungen werden dadurch zu Oxydulsalzlösungen, indem sich ebenfalls Phosphorsäure bildet. Alkalien gehen keine Verbindungen damit ein, sie geben damit phosphorsaure Alkalien und Phosphorwasserstoffgas.

Ausser diesem rothen Phosphoroxyde giebt es, nach Leverrier, noch ein anderes, ganz gleich zusammengesetztes gelbes Oxyd, das die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt, indem es die Fähigkeit hat, mit Basen Verbindungen einzugehen. Man erhält dasselbe, nach Leverrier, wenn man kleine Stücken Phosphor, die mit flüssigem Chlorphosphor (PCl_3) bedeckt sind, in einem offenen Kolben der Luft aussetzt. Es bildet sich Phosphorsäure und eine gelbe Substanz, welche, nach ihm, phosphor-

saures Phosphoroxyd ist und welche sich im Wasser mit gelber Farbe löst. Beim Erwärmen bis auf + 80° C. wird diese Lösung zersetzt, es scheidet sich eine flockige gelbe Substanz aus, ein Hydrat des Phosphoroxyds: $P_2O, 2HO$, das in Wasser fast unlöslich ist, aber auf Lackmus schwach sauer reagirt. Beim Trocknen, selbst im Vacuo über Schwefelsäure, verliert dies Hydrat das Wasser, und eben so, wenn man es unter 0° erkältet, wo sich das Wasser als Eis trennt, oder wenn man es mit Wasser anhaltend kocht; es bleibt dann reines Phosphoroxyd zurück.

Dies Phosphoroxyd ist ein citronengelbes Pulver, schwerer als Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Vom Wasser wird es ein wenig aufgelöst, die Lösung wird durch ein Kupferoxydsalz geschwärzt. Es absorbirt Ammoniakgas und geht lockere Verbindungen mit den Alkalien ein. In einer geistigen Kalilösung löst es sich mit rother Farbe auf und aus dieser Lösung fällen verdünnte Säuren Oxydhydrat. Beim Erhitzen auf 300° C. wird es in rothes, indifferentes Oxyd umgewandelt.

Nach Schrötter ist das, was man bislang für Phosphoroxyd hielt, nichts als rother Phosphor.

Unterphosphorige Säure. — Wasserfrei; Formel: PO oder $P_2\Theta$. Hydrat, Formel: $3HO, PO$ oder $H_3P\Theta_2$, oder, da nur 1 Aequivalent Wasser, resp. Wasserstoff, durch basische Oxyde, resp. Metalle, vertretbar ist: HO, PH_2O_3 oder $HPH_2\Theta_2$ (unterphosphorige Säure).

Diese Säure des Phosphors wurde 1826 von Dulong entdeckt. Nach dessen Analysen erhielt sie die Formel: P_2O_3; H. Rose ermittelte die richtige Zusammensetzung. Die Säure ist wasserfrei, als Anhydrid, nicht gekannt, nur im Hydrat und in Salzen.

Die Lösung des Hydrats der Säure (die Lösung der Säure) wird durch Zersetzung der Lösung des Bariumsalzes der Säure mittelst Schwefelsäure erhalten. Man hat also zunächst das Bariumsalz darzustellen. Dies bildet sich bei der Wechselwirkung zwischen Phosphor und Barythydrat. Man erhitzt in einer Schale Barythydrat (Aetzbaryt), Wasser und Phosphor; es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, das sich an der Luft von selbst entzündet, und es entsteht eine Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt. Der Process ist als beendet anzusehen, wenn die Entwicklung des Gases aufhört. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem Ungelösten ab und entfernt aus derselben durch Einleiten von Kohlensäuregas den Ueberschuss vom Baryt; beim Verdampfen giebt sie dann Krystalle von unterphosphorigsaurem Baryt.

Das Endresultat des Processes lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$3(BaO, HO)$ und $4P$ und $6HO$ geben: $3(BaO.2HO, PO)$ und H_3P.

Wie Seite 822 gesagt ist, wirkt der Phosphor auf alkalische Basen sehr wahrscheinlich wie der Schwefel auf diese wirkt; es würden unterphosphorigsaurer Baryt und Phosphorbarium entstehen, wenn das letztere bei Gegenwart von Wasser bestehen könnte, wenn es sich nicht mit Wasser zu unterphosphorigsaurem Baryt und Phosphorwasserstoff umsetzte. Daher das Auftreten dieses Gases.

Aus der Lösung des unterphosphorigsauren Baryts wird nun durch vorsichtiges Zugeben von verdünnter Schwefelsäure der Baryt als schwefelsaurer Baryt gefällt, die Flüssigkeit ist dann eine Lösung von Unterphos-

phorigsäurehydrat. Zweckmässiger ist es, einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, in der Lösung dann frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd aufzulösen, sie von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyde abzufiltriren und dann die entstandene Lösung von unterphosphorigsaurem Bleioxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen: (PbO.2 HO, PO) und HS geben: (3 HO, PO) und PbS.

Die verdünnte Lösung der unterphosphorigen Säure kann anfangs, ohne Veränderung zu erleiden, im Wasserbade eingedampft werden, aber so wie sie concentrirt wird, fängt sie an nach Phosphorwasserstoff zu riechen, dann muss das Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume fortgesetzt werden. Es bleibt eine syrupdicke sehr saure Flüssigkeit zurück. Wird diese erhitzt, so setzt sich die Säure um in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas: 2 (3 HO, PO) geben: 3 HO, PO_5 und H_3P; die Flüssigkeit schäumt stark und das entweichende Gas verbrennt, wenn das Erhitzen bei Zutritt der Luft stattfindet.

Die unterphosphorige Säure ist ausgezeichnet durch die grosse Neigung, sich auf Kosten des Sauerstoffs anderer Sauerstoffverbindungen in Phosphorsäure zu verwandeln. Sie ist eine äusserst kräftig desoxydirende Substanz. Aus Lösungen der Gold-, Silber-, Quecksilber-Salze scheidet sie die Metalle ab, aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fällt sie beim Erwärmen Kupfer. Die Schwefelsäure wird von ihr beim Erwärmen zu schwefliger Säure desoxydirt, und aus dieser scheidet sie Schwefel aus. Salpetersäure und Chlor verwandeln die Säure leicht in Phosphorsäure.

Die Unterphosphorigsäure-Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und viele derselben können gut krystallisirt erhalten werden. Das Bleisalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, das Kaliumsalz und Natriumsalz sind zerfliesslich. Die Darstellung des Bariumsalzes ist oben angegeben worden; auf gleiche Weise sind die Salze der anderen Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (der Alkalien und alkalischen Erden) zu erhalten. Nimmt man z. B. für Barythydrat Kalkhydrat (Kalkmilch), so resultirt unterphosphorigsaurer Kalk (specielle Vorschrift zur Bereitung desselben siehe II. 2, S. 553). Andere Salze werden aus der Lösung der Säure und den betreffenden Basen oder deren Kohlensäuresalze bereitet, oder durch Wechselzersetzung aus dem Bariumsalze und den Schwefelsäure-Salzen der betreffenden Basen. Auch die Alkalisalze lassen sich so, oder durch Zersetzung des Bariumsalzes, resp. Calciumsalzes, mittelst kohlensauren Alkalis erhalten.

Wie die unterphosphorige Säure (die Lösung des Hydrats) sich chemisch sehr ähnlich der phosphorigen Säure verhält, so gleichen auch die Unterphosphorigsäure-Salze sehr den Phosphorigsäure-Salzen. Trocken bleiben sie unverändert, aber in Lösung nehmen sie nach und nach aus der Luft Sauerstoff auf, besonders in der Wärme. Erhitzt geben sie Phosphorwasserstoffgas und Wasser und es bleibt Phosphorsäure-Salz von der Formel 2 RO, PO_5, also Paraphosphorsäure-Salz, z. B. 2 (CaO.2 HO, PO) giebt: 2 CaO, PO_5 und HO und H_3P. Durch Salpetersäure werden sie in Phosphorsäuresalze von der Formel: RO, PO_5, das ist in Metaphosphorsäure-Salze umgewandelt (H. Rose). Den leicht reducirbaren Metalloxyden entziehen sie fast ebenso begierig wie die Säure den Sauerstoff. Mit Alkalihydraten in concentrirter wässriger Lösung erhitzt, entsteht aus ihnen Phosphorigsäure-Salz unter Entweichen von Wasserstoffgas (Wurtz); bei fortgesetzter Einwirkung des Alkalis, besonders Kalis, wird auch Phosphor-

säure-Salz gebildet (H. Rose). Dies Verhalten ist sehr charakteristisch und unterscheidend für die Salze.

Wie zuerst Wurtz nachgewiesen hat, halten alle Unterphosphorigsäure-Salze 2 Aequivalente Wasser äusserst fest gebunden, sie entlassen diese nicht ohne zersetzt zu werden. Das Calciumsalz (Kalksalz) hat z. B. selbst wenn es bei fast 300⁰ C. getrocknet ist, die Formel: $CaO.2HO, PO$, und bei den Versuchen das Wasser zu entfernen wird das Salz in vorhin angegebener Weise zersetzt. Die Formel: $CaO.2HO, PO$ für das Calciumsalz, entspricht der Formel: $3HO, PO$ für das Hydrat, nach welcher die Säure als eine dreibasische erscheint. Aber es gelingt nicht, alle 3 Aequivalente Wasser des Hydrats durch basische Metalloxyde zu vertreten, es wird stets nur 1 Aequivalent Wasser gegen Metalloxyde ausgetauscht. Man müsste daher sagen, dass die Säure nur saure Salze bilde, aber die Salze haben nicht den Charakter von solchen Salzen, sondern von neutralen Salzen. Dies veranlasst, die 2 Aequivalente Wasser als zur Constitution der Säure gehörig zu betrachten, dem Hydrate die Formel: HO, PH_2O_3 oder $HPH_2\Theta_2$ zu geben. Die Säure ist hiernach eine einbasische Säure. Die typische Formel für die Säure ist dann: $\left.\begin{matrix}P\Theta H_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ [1]; in dem dreiwerthigen Phosphorsäureradicale $P\Theta$ sind zwei Affinitäten durch Wasserstoff gesättigt, es ist daraus das einwerthige Radical: $P\Theta H_2$ entstanden. Schreibt man die Formel für die Säure $H_3P\Theta_2$, so erscheint diese als ein Oxydationsproduct des Phosphorwasserstoffs, aber der einbasische Charakter erklärt sich daraus nicht. Es mag indess bemerkt werden, dass die Säure bei Einwirkung desoxydirender Substanzen Phosphorwasserstoff liefert, z. B. bei der Einwirkung von Zink, oder Zink und Schwefelsäure.

Phosphorige Säure. — Wasserfrei; Formel: PO_3 oder $P_2\Theta_3$. In 100: Phosphor 56,37, Sauerstoff 43,63. — Hydrat: $3HO, PO_3$ oder $H_3P\Theta_3$ oder, da nur 2 Aequivalente Wasser, resp. Wasserstoff, durch basische Oxyde, resp. Metalle vertreten sind: $2HO, PHO_4$ oder $H_2PH\Theta_3$.

Die Säure ist wasserfrei (Anhydrid), als Hydrat und in Salzen gekannt.

Man erhält das Anhydrid der phosphorigen Säure, wenn man Phosphor bei sehr gemässigtem Zutritt von Luft verbrennt. Bei freiem Zutritt von Luft entsteht bekanntlich Phosphorsäure. Man bringt ein Stück Phosphor in eine, wie Fig. 198 zeigt, an dem Ende *a* zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre, befestigt in der Mündung *b* der Röhre mittelst eines durchbohrten Korkes eine engere Röhre und setzt diese bei *c* mit einem Aspirator in Verbindung (Seite 330, 337, 352). Lässt man nun das Wasser aus dem Aspirator langsam abfliessen, so verbrennt der Phosphor, nachdem man ihn ein wenig erwärmt hat, mit schwachem grünlichen Lichte zu wasserfreier phosphoriger Säure, die sich in der Röhre als ein weisses pulvriges Sublimat ansetzt, welches durch Erhitzen von einer Stelle zur andern getrieben werden kann. Nimmt man, nach Beendigung des Processes, etwas

Fig. 198.



[1]) Vergleiche über die Constitution der Säuren des Phosphors: Lieben, Chem. Centralblatt. 1862. S. 730. Früher, Wurtz Ann. der Chemie und Pharm. Bd. XLIII. S. 323; H. Rose, Pogg. Chem. Bd. LVIII, S. 301. Bd. LXVII, S. 185.

des Anhydrids mittelst eines Glasstabes aus der Röhre heraus, so verbrennt dasselbe in der Regel zu Phosphorsäure. Das Anhydrid verbindet sich nämlich begierig mit der Feuchtigkeit der Luft und wird dadurch so heiss, dass es sich entzündet. Von Wasser wird das Anhydrid leicht gelöst, etwa dabei befindliches Phosphorsäureanhydrid schwimmt einige Zeit in durchscheinenden Flocken in dem Wasser.

Eine Lösung des Phosphorigsäurehydrats (der phosphorigen Säure) wird sehr bequem durch Zusammenbringen von Phosphorsuperchlorür: PCl_3 und Wasser erhalten. Das Superchlorür zersetzt sich nämlich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure:

$$PCl_3 \text{ und } 6\,HO \text{ geben } 3\,HO,\,PO_3 \text{ und } 3\,HCl.$$

Man giebt Wasser in ein Becherglas oder in einen kleinen Kolben und giesst eine kleine Menge des flüssigen Chlorids ein. Dies sinkt zu Boden, die Zersetzung beginnt aber sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche erforderlichenfalls durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gemässigt wird. Durch Rühren oder Schütteln lässt sich die Zersetzung fördern. Ist das eingegossene Chlorid verschwunden, so giesst man eine neue Menge davon ein und so fort. Die Flüssigkeit wird schliesslich eingedampft, was anfangs kochend, später in gelinder Wärme geschieht; die Chlorwasserstoffsäure geht vollständig weg und es bleibt eine syrupdicke Lösung der phosphorigen Säure zurück. Das Phosphorsuperchlorür wird durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf Phosphor sehr leicht erhalten (siehe dasselbe).

Die concentrirte Lösung der phosphorigen Säure liefert bei weiterem langsamen Verdampfen im luftleeren Raume, über wasserabsorbirenden Substanzen, durchsichtige Krystalle von der Formel: $3\,HO,PO_3$, welche also das Hydrat der Säure sind (Graham). In höherer Temperatur werden die Krystalle und die concentrirte Lösung zersetzt in Phosphorsäurehydrat und Phosphorwasserstoff, $4\,(3\,HO,PO_3)$ geben: $3\,(3\,HO,PO_5)$ und H_3P, und zwar unter denselben Erscheinungen, unter denen die concentrirte Lösung der unterphosphorigen Säure zersetzt wird (Seite 838).

An der Luft wird eine Lösung der phosphorigen Säure durch Aufnahme von Sauerstoff zu einer Lösung von Phosphorsäure, langsamer, wenn sie concentrirt ist, rascher, wenn sie verdünnt ist. Durch Erhitzen mit Salpetersäure und durch Chlor erfolgt die Umwandlung in Phosphorsäure sogleich. Wie die unterphosphorige Säure wirkt die phosphorige Säure äusserst kräftig desoxydirend auf Metalloxyde, die leicht reducirbar sind; sie fällt die Metalle aus Silber- und Quecksilber-Salzen, besonders beim Erwärmen, aus Kupfersalzen beim Kochen. Sogar der schwefligen Säure entzieht die Säure den Sauerstoff, sie scheidet daraus Schwefel ab. Eisen und Zink in die Lösung gebracht, veranlassen die Entstehung von Phosphorsäuresalzen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas (Berzelius).

Die phosphorige Säure ist eine sehr schwache Säure. Von den Salzen, welche sie mit den Basen bildet, die von ihr nicht reducirt werden, sind die der Alkalimetalle (Alkalien) in Wasser leicht löslich, die meisten übrigen schwer löslich, so namentlich das Bleisalz, das Calciumsalz, das Bariumsalz. Die löslichen werden direct durch Zusammenbringen der Säure und Base, die schwer löslichen durch Wechselzersetzung dargestellt. Erhitzt man concentrirte Lösungen von Unterphosphorigsäure-Salzen mit Kalihydrat, so entstehen Phosphorigsäure-Salze, unter Entwicklung von Wasser-

stoffgas (Seite 838). Wird z. B. eine Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt mit Kalihydrat gekocht, so scheidet sich schwerlöslicher phosphorigsaurer Baryt aus. Erhitzt geben die meisten Phosphorigsäure-Salze Wasserstoff mit Zurücklassung von Paraphosphorsäure-Salz, z. B.: $2\,BaO.HO, PO_3 + HO$ giebt: $2\,BaO, PO_5$ und $2\,H$. Einige Salze geben Phosphorwasserstoff, wie die Säure (Bleisalz). Die Lösungen der Salze halten sich an der Luft ziemlich unverändert, aber durch die gewöhnlichen kräftigen Oxydationsmittel und leicht reducirbaren Metalloxyde wird die Säure zu Phosphorsäure oxydirt.

Wie die Salze der unterphosphorigen Säure können auch die Salze der phosphorigen Säure ohne eine gewisse Menge von Wasser nicht bestehen. Graham hält die Säure für dreibasisch, giebt dem Hydrate die Formel: $3\,HO, PO_3$; aber es sind höchstens 2 Aeq. Wasser des Hydrats durch Metalloxyde vertretbar, man muss daher sagen, die Säure bilde nie sogenannte basische Salze, bilde nur neutrale und saure Salze. Die für die Constitution der unterphosphorigen Säure ausgesprochenen Ansichten (Seite 839) finden daher auch auf die phosphorige Säure Anwendung. Als zweibasische Säure betrachtet erhält sie (das Hydrat) die Formel: $2\,HO, PHO_4$ oder $H_2PH\Theta_3$, die typische Formel ist dann: $\left.\begin{matrix}P\Theta H\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$; in dem dreiwerthigen Phosphorsäureradicale $P\Theta$ ist eine Affinität durch Wasserstoff gesättigt, es ist daraus das zweiwerthige Radical $P\Theta H$ entstanden.

Das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoff in der phosphorigen Säure ergiebt sich aus der Art und Weise wie die Säure aus Phosphorsuperchlorür entsteht. Das Superchlorür ist PCl_3; da dasselbe nun mit Wasser sich geradeauf in Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure umsetzt, und da 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Wasserstoff erfordern, um zu Chlorwasserstoffsäure zu werden, so muss die Menge Sauerstoff, welche mit 3 Aeq. Wasserstoff im Wasser vorhanden ist, den Phosphor in phosphorige Säure umwandeln. Also: PCl_3 und $3\,HO$ geben: $3\,HCl$ und PO_3 oder $2\,PCl_3$ und $3\,H_2\Theta$ geben $6\,HCl$ und $P_2\Theta_3$.

Die Mittel zur Erkennung der phosphorigen Säure im freien Zustande und in Salzen ergeben sich aus dem oben mitgetheilten chemischen Verhalten. Eine kräftig reducirende Säure, die durch Salpetersäure oder Chlor in Phosphorsäure verwandelt wird, kann nur phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure sein. Ob sie die eine oder andere ist, lässt sich durch Lösungen von Bariumsalzen, Calciumsalzen, Magnesiumsalzen nachweisen, deren Basen mit phosphoriger Säure unlösliche Salze, also Fällungen geben. Phosphorigsaurer Baryt in einer kleinen Retorte erhitzt, giebt Wasserstoffgas; unterphosphorigsaurer Baryt giebt Phosphorwasserstoffgas. Unterphosphorigsaurer Baryt in concentrirter Lösung mit Kalihydrat gekocht liefert unlöslichen phosphorigsauren Baryt. Die freien Säuren sind durch Baryt leicht in das Baryumsalz zu verwandeln. Zur quantitativen Bestimmung wird die Säure zu Phosphorsäure oxydirt, diese bestimmt und aus deren Menge die Menge der phosphorigen Säure berechnet.

Es ist schon Seite 821 gesagt worden, dass sich der Phosphor an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur, unter Verbreitung leuchtender Nebel langsam zu phosphoriger Säure oxydire, die in der Feuchtigkeit der Luft zerfliesse. Eine reine Lösung von phosphoriger Säure ist indess auf diese

Weise nicht zu erhalten, weil die entstandene phosphorige Säure selbst auch allmälig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich in Phosphorsäure verwandelt. Es resultirt stets eine Lösung von phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Um grössere Mengen von Phosphor auf diese Weise zu oxydiren, steckt man Phosphorstangen in weite, unten spitz zulaufende Glasröhren, Fig. 199, legt eine beliebige Anzahl derselben in einen Trichter, stellt diesen auf eine Flasche und bedeckt Flasche und Trichter mit einer oben offenen Glasglocke (Fig. 200). Man bemerkt sogleich, dass die, durch langsame Oxydation der Phosphorstangen entstehenden Nebel in die Flasche hinabsinken, und nach einiger Zeit sammelt sich darin eine concentrirte saure Flüssigkeit an. — Bleibt der Apparat lange genug stehen, am besten im Keller, so verschwindet, zerfliesst der Phosphor vollständig. Man darf nicht wagen, die Phosphorstangen ohne Glashüllen in den Trichter zu legen, sie entzünden sich unfehlbar in Folge der Anhäufung der Wärme, welche bei der Oxydation frei wird.

Fig. 199.

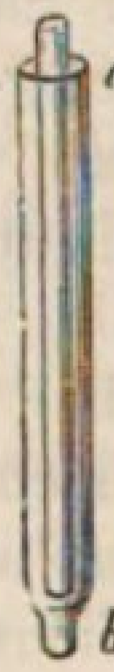
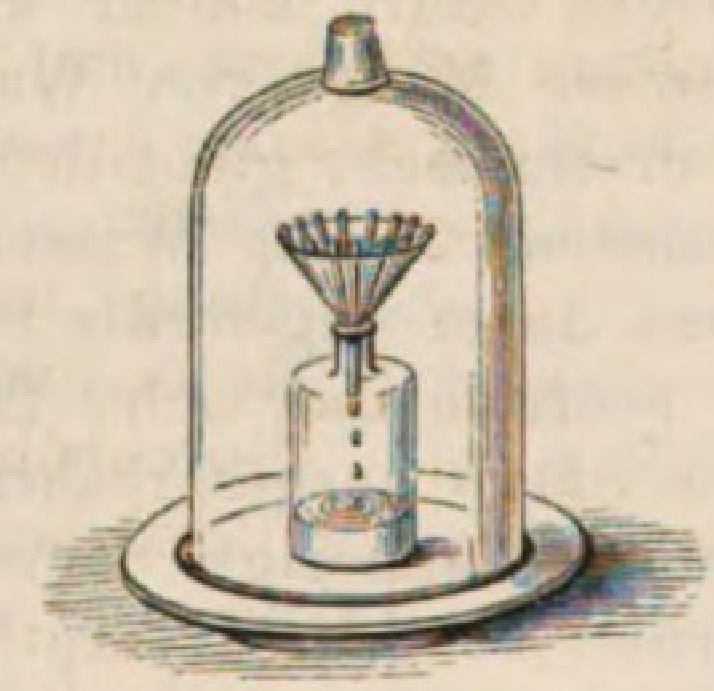


Fig. 200.



Die Flüssigkeit in der Flasche enthält, wie gesagt, phosphorige Säure und Phosphorsäure (auch wohl salpetrige Säure und Ammonsalz, S. 821); man glaubte früher, sie sei eine eigenthümliche Säure des Phosphors, nannte sie phosphatische Säure, auch wohl Unterphosphorsäure (PO_4). Sie kann bisweilen anstatt einer Lösung der reinen phosphorigen Säure benutzt werden, früher diente sie zur Darstellung der Phosphorsäure.

Phosphorsäure. — Die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, die Phosphorsäure, eine starke, in Wasser leicht lösliche Säure, kommt in Verbindung mit Basen, namentlich mit Kalk, im Mineralreiche sehr verbreitet vor. Aus der Ackererde nehmen die Pflanzen phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia auf, und aus der Pflanzennahrung und dem Trinkwasser bezieht der thierische Organismus den phosphorsauren Kalk, welcher zur Bildung der Knochen dient. Es ist davon ausführlich bei dem Phosphor geredet worden (Seite 810).

Die Phosphorsäure kann wasserfrei, als Anhydrid, erhalten werden, und es giebt mehrere Hydrate derselben, welche, wie wir sehen werden, ein von den Hydraten anderer Säuren in mancher Hinsicht sehr abweichendes chemisches Verhalten zeigen.

Wasserfreie Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid. — Formel: PO_5 oder $P_2\Theta_5$; in 100: Phosphor 43,66 Sauerstoff 56,34.

Wasserfreie Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, ist nur aus Phosphor darzustellen, denn zersetzt man Phosphorsäure-Salze durch Schwefelsäure, so tritt Phosphorsäurehydrat auf, aus welchem sich das Hydratwasser nicht entfernen lässt. Die wasserfreie Säure entsteht beim lebhaften Verbrennen des Phosphors in trockner Luft oder in trocknem Sauerstoffgase. Stellt man auf einen Porzellanteller ein Porzellanschälchen oder einen Porzellanscherben, legt man auf diese ein Stück Phosphor (einige Grammen), entzündet man denselben durch Berührung mit einem in einer Flamme

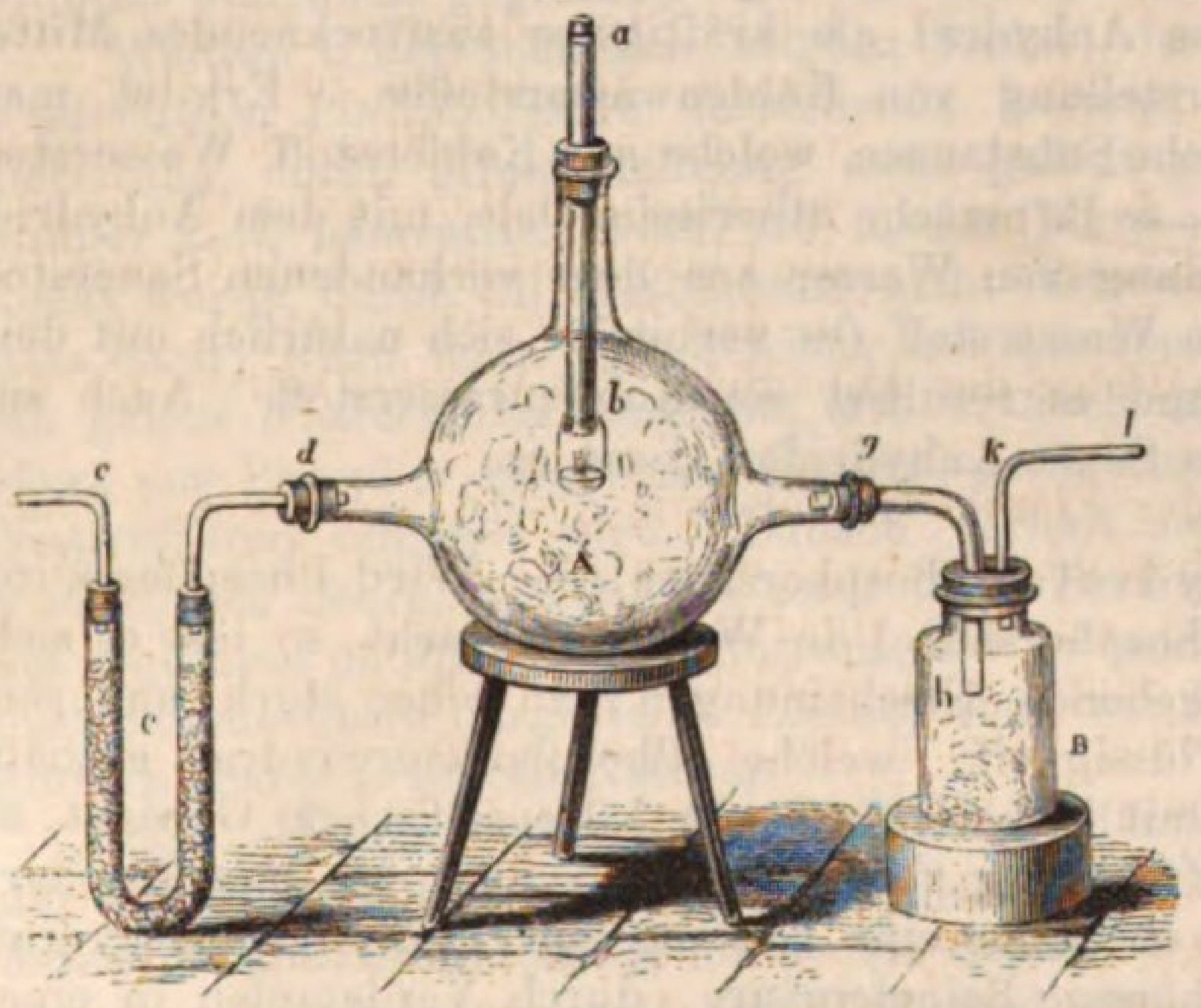
erwärmten Glasstabe und bedeckt man den Teller mit einer grossen trocknen Glasglocke, wie es aus Fig. 201 ersichtlich, so verbrennt der Phosphor mit starkem Lichte zu wasserfreier Phosphorsäure, die als weisse Flocken, den Schneeflocken ähnlich, auf den Teller herabfällt.

Fig. 201.



Da die atmosphärische Luft stets mehr oder weniger Feuchtigkeit enthält, so ist das so bereitete Anhydrid niemals absolut wasserfrei. Zur Verbrennung des Phosphors in getrockneter Luft sind mehrere Apparate empfohlen worden, der in Fig. 202 abgebildete Apparat kann dazu dienen. In der Mündung des grossen Kolbens A ist mittelst eines durchbohrten Korkes die Porzellanröhre ab befestigt, an welcher, an Platindrähten, ein Schälchen hängt. In der Tubulatur d des Kolbens ist die Chlorcalciumröhre c befestigt, die Tubulatur g steht auf gezeichnete Weise durch die Röhre b mit der trocknen Flasche B in Verbindung, die Röhre kl dieser Flasche mit einem Aspirator. Man wirft ein gut abgetrocknetes Stück Phosphor durch die Porzellanröhre in das Schälchen, entzündet es mittelst eines erhitzten Glasstabes oder Drahtes, verschliesst die Röhre mit einem Korke und lässt den Aspirator wirken. Die Verbrennung des Phosphors erfolgt nun in dem Strome getrockneter Luft, welcher den Kolben durchzieht, die entstandene wasserfreie Phosphorsäure lagert sich zum Theil in dem Kolben, zum Theil in der Flasche B ab. Ist das erste Stück Phosphor verbrannt, wirft man ein zweites ein u. s. f. Hat der Kolben nicht eine bedeutende Grösse, so muss man den Prozess von Zeit zu Zeit unterbrechen, damit der Kolben sich abkühle. Nothwendig ist es, die Röhre durch welche dem Kolben die Luft zugeführt wird, ziemlich weit zu nehmen, weil sonst wegen Mangels an Sauerstoff viel phosphorige Säure entsteht, deren Bildung übrigens nicht ganz zu vermeiden ist. Anstatt die Luft mittelst eines Aspirators oder einer Saugvorrichtung durch den Kolben zu ziehen, wird es auch angehen, dieselbe mittelst eines Blasebalgs durch die Röhre c einzublasen.

Fig. 202.



Die wasserfreie Phosphorsäure, das Anhydrid der Phosphorsäure, ist eine lockere durchaus nicht krystallinische weisse Substanz; gelbliche oder röthliche Färbung rührt von anhängendem Phosphoroxyd oder rothem Phosphor her. War der zur Bereitung dienende Phosphor arsenhaltig,

wie dies meistens der Fall, so enthält das Präparat eine entsprechende Menge arseniger Säure. Das Anhydrid zieht mit der grössten Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an, zerfliesst an der Luft nach wenigen Minuten. Es muss deshalb, nach der Darstellung, sofort in ein vollkommen ausgetrocknetes, gut mit trocknem Korke zu verschliessendes weitmündiges Glas gegeben werden. In Wasser gebracht verursacht es Zischen, wie wenn ein glühender Körper in Wasser getaucht wird, indem es unter sehr bedeutender Wärme mit dem Wasser Phosphorsäurehydrat bildet. Ein Theil des Hydrats löst sich dabei sogleich, ein anderer Theil schwimmt längere Zeit als durchscheinende Flocken in der Flüssigkeit. Man darf das Anhydrid nicht auf die Zunge bringen, es wirkt auf diese wie ein glühendes Metall, bringt eine Brandblase hervor. Es ist höchst feuerbeständig, verdampft aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit, also als Hydrat, bei Glühhitze. Man benutzt das Anhydrid als kräftigstes austrocknendes Mittel und als Mittel zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen. Erhitzt man nämlich manche organische Substanzen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, z. B. manche ätherische Oele, mit dem Anhydrid, so veranlasst es die Bildung von Wasser aus dem vorhandenen Sauerstoff und der nöthigen Menge Wasserstoff (es verbindet sich natürlich mit dem entstandenen Wasser) und es resultirt ein Kohlenwasserstoff. Auch zur Bereitung von flüchtigen Säure-Anhydriden dient es.

Phosphorsäurehydrate (Phosphorsäure). — Wird Phosphorsäureanhydrid (wasserfreie Phosphorsäure) in Wasser gebracht, so löst es sich, unter den vorhin angegebenen Erscheinungen, zu einer stark und rein sauer schmeckenden Flüssigkeit, welche Phosphorsäurehydrat enthält. Digerirt man Phosphor mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, so wird derselbe unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas zu Phosphorsäure oxydirt, und es resultirt ebenfalls eine Lösung von Phosphorsäurehydrat, aus welcher die überschüssige Salpetersäure, durch Verdampfen in einer Porzellanschale, entfernt werden kann.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösungen der Phosphorsäure (des Phosphorsäurehydrats) zeigen nun unter Umständen ein ganz verschiedenes chemisches Verhalten, geben mit ein und derselben Base durchaus nicht immer dasselbe Salz, erscheinen daher wie Lösungen ganz verschiedener Säuren. In den älteren Lehrbüchern der Chemie findet sich angegeben, dass der Lösung der Phosphorsäure die Eigenschaft abgehe, das Eiweiss zum Gerinnen zu bringen, das Eiweiss zu coaguliren. Im Jahre 1830 gab aber Engelhart an, dass diese Angabe ungegründet sei, dass die Phosphorsäure, wie die Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, die Fähigkeit habe, das Eiweiss zu coaguliren. Bei den Untersuchungen, welche diesen widersprechenden Angaben folgten, erinnerte sich Engelhart, dass die von ihm benutzte Säurelösung aus wasserfreier Phosphorsäure bereitet war, welche er durch Verbrennen von Phosphor erhalten hatte und dass die Lösung unmittelbar nach der Bereitung angewandt worden war. Er fand dann, dass diese Lösung der Säure, die Fähigkeit, Eiweiss zum Gerinnen zu bringen, nach einigen Tagen verloren hatte und dass die mittelst Salpetersäure dargestellte Phosphorsäure diese Fähigkeit nicht besass.

Einige Zeit darauf beobachtete Clarke, dass das krystallisirte phos-

phorsaure Natron, welches in den Apotheken als Arzneimittel gebraucht wird (das Salz der Officinen), nachdem er es durch hinreichend starkes Erhitzen von allem Wasser, das es enthält, befreit und dann wieder gelöst hatte, durch Krystallisation nicht wieder dasselbe Salz lieferte, sondern ein ganz verschieden krystallisirtes Salz gab. Er nannte dies letztere Salz, von seiner Entstehung durch Erhitzen, durch Glühen, pyrophosphorsaures Natron und er fand, dass die Lösung des geglühten Salzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag gab, während die Lösung des ungeglühten Salzes damit einen gelben Niederschlag hervorbringt. Da nun bei dem Glühen des Salzes nichts weiter weggeht, als Wasser, das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoffe, und beider zum Natron, in dem Salze dabei ganz unverändert bleibt, so war nun die Frage, von welcher Veränderung ist die Verschiedenheit des Verhaltens des geglühten und nicht geglühten Salzes zu erklären?

Weitere Untersuchungen zeigten ferner, dass die durch Lösen der wasserfreien Phosphorsäure entstehende Lösung, unmittelbar nach ihrer Bereitung, durch Silbersalzlösung weiss gefällt wird, dass sie aber nach einiger Zeit, namentlich wenn sie in der Wärme gestanden hat oder gekocht wurde, durch Silbersalzlösung nicht mehr sogleich gefällt wird, und dass dann, wenn man sie vorsichtig mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, ein gelber Niederschlag entsteht, wie er auch in einer mittelst Salpetersäure aus Phosphor erhaltenen Lösung, nach Zusatz von Silbersalz, beim Neutralisiren erhalten wird. Danach verhält sich also die Lösung der wasserfreien Säure, unmittelbar nach ihrer Bereitung, ähnlich der Lösung des geglühten phosphorsauren Natrons, die gestandene Lösung und die mittelst Salpetersäure dargestellte Lösung aber, wie die Lösung des nicht geglühten phosphorsauren Natrons.

Man erklärte nun die Verschiedenheit des Verhaltens der Lösungen des ungeglühten und geglühten phosphorsauren Natrons, der einen und anderen Phosphorsäurelösung, durch die Annahme verschiedener Modificationen der Phosphorsäure, man sagte, es giebt zwei verschiedene, ganz gleich zusammengesetzte, also isomere Phosphorsäuren, eine, Eiweiss nicht coagulirende, Silbersalzlösungen gelb fällende Modification und eine, Eiweiss coagulirende, Silbersalzlösungen weiss fällende Modification. Die erste Modification nannte man gewöhnliche Phosphorsäure, die zweite erhielt den Namen Pyrophosphorsäure.

Es wurde aber bald ermittelt, dass der durch geglühtes phosphorsaures Natron in Silbersalzlösungen entstehende weisse Niederschlag nicht gleiche Zusammensetzung hat mit dem durch ungeglühtes phosphorsaures Natron in Silbersalzlösungen entstehenden gelben Niederschlage, dass der erstere auf 1 Aeq. Phosphorsäure 2 Aeq. Silberoxyd, der andere auf 1 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Silberoxyd enthält. Durch eine höchst ausgezeichnete Arbeit brachte nun Graham die Sache zur Klarheit. Er erkannte, dass es drei verschiedene Hydrate der Phosphorsäure giebt, nämlich das Hydrat: $3\,HO, PO_5$, das Hydrat: $2\,HO, PO_5$ und das Hydrat: HO, PO_5 und dass jedes dieser Hydrate, durch Austausch des Hydratwassers gegen Metalloxyde, eine besondere Classe von Salzen zu liefern vermag. Die Eigenthümlichkeit und Wichtigkeit dieses Verhaltens der Hydrate der Phosphorsäure leuchtet ein, wenn man das Verhalten der Hydrate anderer Säuren damit vergleicht. Auch die Schwefelsäure bildet mit

Wasser verschiedene Hydrate, nämlich die Hydrate: $2\,HO,SO_3$ — HO,SO_3 — $HO,2\,SO_3$ (Seite 565). Löst man diese Hydrate in Wasser, oder löst man wasserfreie Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) in Wasser und neutralisirt man die Lösung mit Kali (oder Natron, oder einer andern Base), so resultirt unter allen Umständen ein und dasselbe Schwefelsäure-Salz, nämlich das dem Hydrate: HO,SO_3 entsprechende Kalisalz: KaO,SO_3. Daraus ergiebt sich, dass die Lösungen der verschiedenen Hydrate und der wasserfreien Säure gegen Reagentien ganz dasselbe Verhalten zeigen müssen, dass sie z. B. durch Bariumsalze und Bleisalze auf ganz gleiche Weise gefällt werden. Man muss daher annehmen, dass die wässrige Lösung der Schwefelsäure stets nur das Hydrat: HO,SO_3 enthält, welches sein basisches Wasser gegen Metalloxyde austauscht, dass also die Schwefelsäure mit Wasser nur eine salzartige Verbindung bildet.

Ganz anders ist es, wie gesagt, mit den Hydraten der Phosphorsäure. Die Lösung des Hydrats: $3\,HO,PO_5$ (Terhydrats) giebt, mit einer Base neutralisirt, ein ganz anderes Salz, als die Lösung des Hydrats: $2\,HO,PO_5$ (Bishydrats), und die Lösung des Hydrats: HO,PO_5 giebt wiederum ein anderes Salz. Aus der neutralisirten Lösung des Hydrats: $3\,HO,PO_5$ fällt salpetersaures Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der nach der Formel: $3\,AgO,PO_5$ zusammengesetzt ist; in der Lösung des Hydrats: $2\,HO,PO_5$ entsteht durch das Silbersalz ein weisser Niederschlag von der Formel: $2\,AgO,PO_5$; aus der Lösung des Hydrats: HO,PO_5 wird der Niederschlag: AgO,PO_5 erhalten. Die Lösung des Hydrats: $3\,HO,PO_5$ coagulirt Eiweiss nicht, die Lösung des Hydrats: HO,PO_5 coagulirt Eiweiss.

Es lösen sich hiernach die drei Hydrate der Phosphorsäure unverändert in Wasser und die Lösungen verhalten sich wie Lösungen ganz verschiedener Säuren, werden durch Reagentien auf ganz verschiedene Weise afficirt. In der Lösung des Hydrats: $3\,HO,PO_5$ erscheint die Phosphorsäure als dreibasische Säure, sie bildet mit 3 Aeq. der dem Wasser analog zusammengesetzten Basen Salze; in dem Hydrate: $2\,HO,PO_5$ ist die Phosphorsäure eine zweibasische Säure, in dem Hydrate: HO,PO_5 ist sie einbasisch.

Graham nahm die Phosphorsäure in den drei Hydraten für dieselbe Säure, erklärte eben das verschiedene Verhalten aus dem verschiedenen Gehalte an Hydratwasser und hielt natürlich auch die Säure in den verschiedenen Salzen für ein und dieselbe. Die meisten anderen Chemiker schrieben aber die Eigenschaft der Phosphorsäure, sich bald mit 1, bald mit 2, bald mit 3 Aeq. Wasser, oder einer Base, die 1 Aeq. Sauerstoff enthält, zu verbinden, der Existenz drei verschiedener Modificationen der Phosphorsäure zu und unterschieden danach $_a$Phosphorsäure: $_aPO_5$, $_b$Phosphorsäure: $_bPO_5$ und $_c$Phosphorsäure: $_cPO_5$.

Die $_a$Phosphorsäure ist die Säure des Hydrats: HO,PO_5, die einbasische Phosphorsäure; sie wird auch Metaphosphorsäure genannt. Sie neutralisirt in den normalen und neutralen Salzen eine Menge Base, deren Sauerstoffgehalt $^1/_5$ von dem ihrigen beträgt, ihre Sättigungscapacität ist $^1/_5$ ihres Sauerstoffgehalts, wie man zu sagen pflegt, die allgemeine Formel für die Salze der Basen RO ist: $RO,_aPO_5$.

Die $_b$Phosphorsäure ist die Säure des Hydrats: $2\,HO,PO_5$, die zweibasische Phosphorsäure; sie wird auch Paraphosphorsäure (früher

Pyrophosphorsäure) genannt. Ihre Sättigungscapacität ist $^2/_5$ ihres Sauerstoffgehalts; die allgemeine Formel für die fraglichen Salze: $2\,RO,{}_bPO_5$.

Die ${}_c$Phosphorsäure ist die Säure des Hydrats: $3\,HO, PO_5$, die dreibasische Phosphorsäure; sie wird gewöhnliche Phosphorsäure, auch Orthophosphorsäure genannt, weil sie die Säure in den gewöhnlichen Phosphorsäure-Salzen ist. Ihre Sättigungscapacität ist $^3/_5$ ihres Sauerstoffgehalts, die allgemeine Formel für ihre Salze ist: $3\,RO,{}_cPO_5$ [1]).

Wir wollen in dem Folgenden für die einbasische Phosphorsäure den Namen Metaphosphorsäure, für die zweibasische Säure, den Namen Paraphosphorsäure gebrauchen, die dreibasische Phosphorsäure schlechthin Phosphorsäure nennen. Es giebt noch andere Modificationen der Phosphorsäure, wie wir später sehen werden; sie mögen für jetzt unbeachtet bleiben.

Ein Blick auf die Formel des Metaphosphorsäurehydrats: HO, PO_5 lässt erkennen, dass das Hydrat nur eine Classe von Salzen zu geben vermag (RO, PO_5); es ist nur 1 Aeq. Wasser gegen Metalloxyde austauschbar.

Die Formel für das Paraphosphorsäurehydrat: $2\,HO, PO_5$ zeigt aber, dass aus demselben zwei Classen von Salzen entstehen können; es können nämlich beide Aequivalente Wasser gegen Metalloxyde ausgetauscht werden ($2\,RO, PO_5$), oder es kann nur ein Aequivalent Wasser durch Metalloxyd vertreten werden ($RO.HO, PO_5$). Die ersteren Salze sind die neutralen Salze, die letzteren sind die sauren Salze der Säure.

Die Formel für das Phosphorsäurehydrat: $3\,HO,{}_cPO_5$ lässt ersehen, dass aus demselben drei Classen von Salzen zu erhalten sind, nämlich Salze mit 3 Aeq. basischem Metalloxyde ($3\,RO, PO_5$), Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. basischem Wasser ($2\,RO.HO, PO_5$) und Salze mit 1 Aeq. Metalloxyd und 2 Aeq. basischem Wasser ($RO.2\,HO, PO_5$). Die ersteren sind die wirklichen neutralen Salze, die anderen beiden sind saure Salze [2]). Leider hat sich eine andere, unrichtige, Benennungsweise eingebürgert; man nennt allgemein die Salze mit 3 Aeq. Metalloxyd, basische Salze, die Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. basischem Wasser, neutrale Salze, die Salze mit 1 Aeq. Metalloxyd und 2 Aeq. basischem Wasser, saure Salze der Phosphorsäure. Beschwichtigend sagt man wohl sogenannte basische und neutrale Salze.

Das vorstehend Erläuterte wird durch die folgende übersichtliche Zusammenstellung vollkommen klar werden:

Metaphosphorsäure.

Hydrat:	Salze:
HO, PO_5	RO, PO_5

[1]) RO bezeichnet in allen diesen Formeln eine sogenannte einsäurige Base, eine Base, die im Aequivalente 1 Aeq. Sauerstoff enthält, wie NaO. Da ein Aequivalent einer dreisäurigen Base: R_2O_3 drei Aequivalenten einer einsäurigen Base: RO entspricht, so ist die Formel für die Phosphorsäure-Salze der dreisäurigen Basen: $R_2O_3,{}_cPO_5$; für die Salze der zweisäurigen Basen: RO_2 folgt die Formel: $3\,RO_2, 2\,{}_cPO_5$.

[2]) Die Formel des Natronsalzes: $NaO.2\,HO,{}_cPO_5$ lässt sich auch schreiben: $3\,NaO,{}_cPO_5 + 2\,(3\,HO,{}_cPO_5)$, nach welcher das Salz eine Verbindung von neutralem Salze und Säurehydrat ist (vergl. II, 2. S. 57).

Paraphosphorsäure.

Hydrat: $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$

Salze: $\left.\begin{matrix}RO\\RO\end{matrix}\right\}PO_5$ und $\left.\begin{matrix}RO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$

Phosphorsäure.

Hydrat: $\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$

Salze: $\left.\begin{matrix}RO\\RO\\RO\end{matrix}\right\}PO_5$ und $\left.\begin{matrix}RO\\RO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$ und $\left.\begin{matrix}RO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$.

Aus der Zusammensetzung der Salze ergiebt sich ihr Verhalten beim Erhitzen, resp. die Veränderung, welche sie dabei erleiden. Ein Metaphosphorsäure-Salz bleibt beim Glühen unverändert, wenn die Base eine feuerbeständige ist. Ein neutrales Paraphosphorsäure-Salz: $2\,RO, PO_5$ kann beim Glühen auch keine Veränderung erleiden, aber ein saures Salz: $RO.HO,PO_5$ entlässt das basische Wasser und wird zu einem Metaphosphorsäure-Salze: RO,PO_5. Ein sogenanntes basisches Salz der Phosphorsäure, also $3\,RO, PO_5$, bleibt beim Glühen ebenfalls unverändert; ein sogenanntes neutrales Salz: $2\,RO.HO, PO_5$ wird unter Verlust des basischen Wassers zu einem Paraphosphorsäure-Salze: $2\,RO, PO_5$; ein saures Salz: $RO.2\,HO, PO_5$ wird auf gleiche Weise zu einem Metaphosphorsäure-Salze: RO, PO_5. Ist in einem neutralen Phosphorsäure-Salze neben dem basischen Wasser nur 1 Aeq. einer feuerbeständigen Base und 1 Aeq. einer beim Glühen zersetzbaren Base, z. B. Ammon, enthalten, so muss dasselbe beim Glühen begreiflich zu Metaphosphorsäure-Salz werden.

Das Vorstehende erklärt nun vollkommen, weshalb saure Paraphosphorsäure-Salze, so wie neutrale und saure Phosphorsäure-Salze, nachdem sie geglüht sind, andere Reactionen geben, als vor dem Glühen. Das oben erwähnte phosphorsaure Natron der Officinen ist z. B. $2\,NaO.HO,PO_5 + 24$ aq. Seine Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher $3\,AgO, PO_5$ ist. Es wird also bei der Wechselzersetzung nicht allein das Natron, sondern auch das basische Wasser gegen Silberoxyd ausgetauscht und da das basische Wasser des Phosphorsäure-Salzes mit der Salpetersäure des Silbersalzes Salpetersäurehydrat bildet, so muss die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer reagiren, und dies ist wirklich der Fall:

$$2\,NaO.HO,PO_5 + 24\text{ aq. und } 3\,(AgO,NO_5) \text{ geben: } 2\,(NaO,NO_5)$$
$$\text{und } HO,NO_5 \text{ und } 3\,AgO,PO_5 \text{ und } 24\text{ aq.}$$

Dass das eine Aequivalent Wasser im phosphorsauren Natron wirklich als Base fungirt, ergiebt sich auf das Deutlichste hieraus. Wird das phosphorsaure Natron bis zur Entfernung der 24 Aeq. Krystallwasser erhitzt, so verhält sich seine Lösung in ganz gleicher Weise, sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd den gelben Niederschlag, steigert man aber die Temperatur bis zur Entfernung des basischen Wassers, bis zur anfangenden Glühhitze, so ist das Salz nun in paraphosphorsaures Natron: 2 NaO,

PO_5 umgewandelt; seine Lösung giebt dann mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von paraphosphorsaurem Silberoxyd: $2\,AgO, PO_5$:

$$2\,NaO, PO_5 \text{ und } 2\,(AgO, NO_5) \text{ geben } 2\,(NaO, NO_5) \text{ und } 2\,AgO, PO_5$$

Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthält nur salpetersaures Natron, kein Salpetersäurehydrat, sie reagirt daher nicht sauer.

Wird Phosphorsäurehydrat stark genug erhitzt (etwas über 200° C.), so entlässt es zuerst 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Paraphosphorsäurehydrat, bei stärkerem Erhitzen giebt auch dies noch 1 Aeq. ab und es bleibt Metaphosphorsäurehydrat, als eine nach dem Erkalten glasige Masse zurück. Umgekehrt, wasserfreie Phosphorsäure bildet, in Wasser gebracht, zuerst Metaphosphorsäurehydrat und dies verwandelt sich nach und nach, durch chemische Bindung von Wasser, in Phosphorsäurehydrat. Daher das erwähnte verschiedene Verhalten der aus wasserfreier Phosphorsäure frisch bereiteten Lösung und der längere Zeit gestandenen Lösung. Die erstere fällt Silbersalz weiss, die letztere, neutralisirt, gelb. Die Umwandlung der Metaphosphorsäure in Phosphorsäure erfolgt in der Lösung rascher in der Wärme, namentlich beim Kochen, und besonders rasch beim Kochen mit etwas Salpetersäure.

Wie aus jedem sauren Paraphosphorsäure-Salze und jedem neutralen und saurem Phosphorsäure-Salze durch Austreiben des basischen Wassers, oder einer zersetzbaren Base durch Glühen, ein Metaphosphorsäure-Salz oder Paraphosphorsäure-Salz erhalten wird, so giebt jedes Paraphosphorsäure-Salz und Metaphosphorsäure-Salz, wenn es mit einer hinreichenden Menge von feuerbeständiger Base (namentlich Alkali, auch kohlensaurem Alkali) geglüht wird ein Phosphorsäure-Salz. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass auch Metaphosphorsäurehydrat und Paraphosphorsäurehydrat, mit einer hinreichenden Menge von Base erhitzt, Phosphorsäure-Salz geben, und eben so überflüssig anzuführen, dass Metaphosphorsäurehydrat oder Salze der Säure und saure Phosphorsäure-Salze zu Paraphosphorsäure-Salzen werden, wenn man weniger Base auf sie einwirken lässt, als zur Umwandlung in Phosphorsäure-Salze erfordert wird.

Werden nicht die Anhydride der Säuren (die wasserfreien Säuren) als die eigentlichen Säuren betrachtet, sondern die Hydrate der Säuren für die Säuren genommen (Seite 367 u. f.), so sind begreiflich Metaphosphorsäure, Paraphosphorsäure und Phosphorsäure ganz verschiedene Säuren. Die Metaphosphorsäure erhält dann die Formel: HPO_6 oder $HP\Theta_3$; die Paraphosphorsäure die Formel: H_2PO_7 oder $H_4P_2\Theta_7$; die Phosphorsäure die Formel: H_3PO_8 oder $H_3P\Theta_4$. Die Formel: $H_4P_2\Theta_7$ für die Paraphosphorsäure lässt diese Säure als eine vierbasische erscheinen, sie kann als ein Grund gegen die Verdoppelung des Atomgewichts des Sauerstoffs angeführt werden. Man hilft sich wohl damit, dass man die Säure als eine Verbindung von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure betrachtet, als: $H_3P\Theta_4$, $HP\Theta_3$.

Fleitmann und **Henneberg**[1]) glauben, dass es noch zwei Modificationen der Phosphorsäure, oder noch zwei Phosphorsäuren gebe, eine, welche Salze von der Formel: $6\,RO, 4\,PO_5$ bilde und eine andere, deren Salze nach der Formel: $6\,RO, 5\,PO_5$ zusammengesetzt seien. Ausserdem exi-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 327.

stirt wahrscheinlich eine Submodification der Paraphosphorsäure, und jedenfalls giebt es eine Reihe von Submodificationen der Metaphosphorsäure, der einbasischen Phosphorsäure. Es wird davon bei der folgenden speciellen Betrachtung der verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure, oder wenn man will, der verschiedenen Phosphorsäuren, an geeigneter Stelle die Rede sein.

Phosphorsäurehydrat; Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure, der dreibasischen Phosphorsäure, der $_cPhosphorsäure$; Phosphorsäurehydrat (Graham); Formel: $3HO, {}_cPO_5$ oder $3HO, PO_5$; Phosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure, Orthophosphorsäure: H_3PO_8 oder $H_3P\Theta_4$. Typische Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta} \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Die Lösung des Phosphorsäurehydrats, der Phosphorsäure, wird jetzt fast stets durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure bereitet. Man übergiesst den Phosphor in einer geräumigen tubulirten Retorte, die auf dem Ringe eines Windofens, oder auf einem Gasofen ruht, und deren Hals lose in eine geräumige Vorlage weit hineinreicht (Seite 383), mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewichte und erwärmt, bis lebhafte, nicht aber stürmische Reaction eintritt, das heisst bis Gasblasen ununterbrochen von dem geschmolzenen Phosphor aufsteigen. Bei gehöriger Regulirung der Temperatur, welche in einem Sandbade nicht gut zu erreichen ist, füllen sich die Retorte und Vorlage mit salpetrigen Dämpfen, wird aber die Vorlage nicht erheblich warm. Die Oxydation des Phosphors geht langsam vor sich, weil der geschmolzene Phosphor der Säure wenig Angriffspunkte bietet; Erhöhung der Temperatur bis zum Sieden der Säure fördert sie nicht, treibt nur die Säure nutzlos in die Vorlage.

Wenn bei der geeigneten Digestionswärme etwa die Hälfte der Salpetersäure in die Vorlage übergegangen ist, giesst man das Uebergegangene in die Retorte zurück und setzt die Digestion fort, um die letzten Antheile des Phosphors zu oxydiren, und um die phosphorige Säure, die immer neben der Phosphorsäure entsteht, in Phosphorsäure zu verwandeln. Ist endlich der Phosphor vollständig oder fast vollständig verschwunden, so steigert man die Temperatur zum Sieden des Inhalts der Retorte und destillirt in die nun gehörig abzukühlende Vorlage etwa 5 bis 7 Thle. Flüssigkeit ab. Das Destillat ist eine Salpetersäure von 1,1 bis 1,14 specif. Gewichte, welche, durch Zumischen von concentrirter Säure auf das specif. Gewicht 1,2 gebracht, bei einer folgenden Bereitung der Phosphorsäure verwandt werden kann. Gegen das Ende der Destillation beginnt nochmals lebhafte Entwicklung rother Dämpfe, indem erst bei einer gewissen Concentration des Rückstandes, nämlich bei einer gewissen höheren Temperatur, die Salpetersäure auf die vorhandene phosphorige Säure wirkt.

Die in der Retorte bleibende Flüssigkeit wird nun in eine Porzellanschale gegeben und in dieser bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure verdampft, das heisst, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr sauer riechen, was leicht zu erkennen. Auch bei dieser Concentrirung zeigt sich oft noch eine lebhafte, bisweilen stürmische Entwicklung von Stickstoffoxydgas, und begreiflich namentlich dann, wenn eine solche nicht

in der Retorte stattfand. Tritt sie ein, so kann man sicher sein, dass alle phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt ist, erfolgt sie nicht, so mischt man der concentrirten Flüssigkeit in der Schale etwas concentrirte Salpetersäure zu, um sie eventuell hervorzurufen, das heisst, um jede Spur von phosphoriger Säure zu oxydiren. Dann verjagt man die überschüssige Salpetersäure.

Da in dem Phosphor des Handels fast immer Arsen vorkommt, oft in erheblicher Menge, so enthält die resultirende concentrirte Lösung der Phosphorsäure fast stets Arsensäure. Sie wird deshalb durch Wasser verdünnt, und durch diese verdünnte Säurelösung wird anhaltend Schwefelwasserstoffgas geleitet. Man lässt sie dann 24 Stunden an einem temperirten Orte stehen, erwärmt sie hierauf, wenn sie noch nach Schwefelwasserstoff riecht, auf etwa 40 bis 50° C., bis der Geruch verschwunden ist und sich das Schwefelarsen zu Flocken vereinigt hat, filtrirt sie und verdampft sie zu beliebiger Concentration. Durch das Schwefelwasserstoffgas wird auch das Antimon als Schwefelantimon ausgeschieden, wenn es in dem Phosphor vorhanden war.

Soll die Bereitung der Phosphorsäure auf angegebenem Wege gelingen und danach ein reines Präparat resultiren, so muss das Folgende beachtet werden. Die anzuwendende Salpetersäure muss vollkommen frei von Schwefelsäure sein, die Phosphorsäure wird sonst schwefelsäurehaltig [1]). Ein Gehalt an Chlor schadet nicht, fördert vielmehr. — Die Säure darf nicht concentrirter, als angegeben, sein, kein höheres specifisches Gewicht als 1,2 haben. Concentrirtere Säure veranlasst eine äusserst heftige Reaction, der Phosphor wird durch die Gasblasen an die Oberfläche der Säure gehoben, entzündet sich und die Retorte wird zertrümmert [2]). Schwächere Säure verzögert den Process ausserordentlich, schon die Säure von 1,18 specifischem Gewicht, welche von der Preussischen Pharmacopoe vorgeschrieben ist, verlangsamt ihn bedeutend. — Das Uebergegangene muss mittelst eines Glastrichters in die Retorte zurückgegeben werden, damit die kalte Flüssigkeit nicht mit dem heissen Glase in Berührung kommt, es entsteht sonst leicht ein Sprung am Tubulus. — Beim Ausgiessen des Inhalts der Retorte in die Porzellanschale, muss man vorsichtig sein, wenn noch Phosphor vorhanden ist; man giesst dann die Flüssigkeit am besten erst nach dem Erstarren des Phosphors ab. — Man trage Sorge, bei dem Eindampfen jede Spur von phosphoriger Säure zu Phosphorsäure zu oxydiren und verjage die Salpetersäure auf das Vollständigste. Wer sich nicht auf den Geruch verlassen kann, mische eine Probe der verdampfenden Flüssigkeit mit concentrirter reiner Schwefelsäure und giesse auf das Gemisch etwas Eisenvitriollösung; es darf sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten keine Färbung zeigen (Seite 413). Ist die Phosphorsäurelösung nicht vollständig von Salpetersäure befreit, so kann sich bei der darauf folgenden Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff Schwefelsäure bilden. — Die Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas (gewaschenem) geschieht am zweckmässigsten in einer geräumigen, mit der

[1]) Schwefelhaltiger Phosphor, der auch vorkommen soll, würde begreiflich ebenfalls schwefelsäurehaltige Phosphorsäure geben.

[2]) Ich habe ein einziges Mal diese Erfahrung im Laboratorio gemacht und mag sie nicht wieder machen. Die Retorte wurde ganz zerschmettert, der brennende Phosphor nach allen Richtungen weithin geschleudert.

Säurelösung nicht ganz gefüllten Flasche. Man schüttelt dann von Zeit zu Zeit die Lösung mit dem über derselben stehenden Gase. Sollte die Flüssigkeit, nachdem sie 24 Stunden an einem warmen Orte gestanden, nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so muss die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt werden, um sicher alles Arsen zu entfernen.

Begreiflich wird das beschriebene Verfahren der Bereitung der Phosphorsäure auf verschiedene Weise modificirt. Mohr [1]) lässt bei der Digestion des Phosphors mit der Salpetersäure, die Vorlage weg, richtet den Hals der Retorte etwas aufwärts und verbindet mit demselben eine lange Glasröhre. Die verdunstende Säure fliesst dann, condensirt, wieder in die Retorte zurück. — Reinsch verschliesst den Tubulus der Retorte nur lose durch einen eckigen Glasstöpsel, damit die Luft während des Oxydationsprocesses nicht ausgeschlossen sei. Er fand nämlich, dass Gegenwart von Luft die Oxydation beschleunigt, wahrscheinlich weil die salpetrigen Dämpfe, welche sich bilden, wenn das aus der Flüssigkeit kommende Stickstoffoxydgas in die Luft tritt, von der Flüssigkeit theilweis absorbirt werden und deren Oxydationsvermögen erhöhen. Dies mag auch die Ursache sein, dass beim Siedepunkte der Salpetersäure die Oxydation des Phosphors langsamer erfolgt, als unterhalb desselben, die Dämpfe vertreiben dann die Luft vollständig. In chemischen Fabriken führt man, wahrscheinlich aus demselben Grunde, die Oxydation des Phosphors sehr gewöhnlich in grossen, offenen, im Sandbade der Fabrik stehenden Kolben aus.

Mit bedeutender Ersparniss an Salpetersäure lässt sich die Lösung der Phosphorsäure aus dem, auf Seite 842 beschriebene Weise, durch Zerfliessen des Phosphors, das heisst durch langsame Oxydation des Phosphors in feuchter Luft, erhaltenen Gemische von Phosphorsäure und phosphoriger Säure bereiten. Man verdampft die Flüssigkeit, welche sich in der Flasche angesammelt hat, in einer Porzellanschale, wenn sie nicht schon sehr concentrirt sein sollte, mischt ihr dann concentrirte Salpetersäure zu, welche bei hinreichendem Erhitzen die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt, verjagt die überschüssige Salpetersäure, behandelt den Rückstand mit Schwefelwasserstoff u. s. w. Nur wenn man Monate auf das Präparat warten kann, ist man im Stande, diesen Weg der Bereitung einzuschlagen.

Auch aus der durch Verbrennen des Phosphors gewonnenen wasserfreien Phosphorsäure ist die Lösung der Phosphorsäure zu erhalten. Man lässt die wasserfreie Säure an der Luft zerfliessen, oder löst sie in Wasser, mischt der Lösung concentrirte Salpetersäure zu, erhitzt sie damit, um die auch hier nie fehlende phosphorige Säure zu oxydiren, verjagt die Salpetersäure, behandelt den Rückstand mit Schwefelwasserstoff u. s. w. Selbstverständlich braucht man den Phosphor nicht in trockner Luft zu verbrennen, wenn man die wasserfreie Säure für unsern Zweck darstellt. Hat man zwei grosse Glasglocken zur Hand, so kann man abwechselnd unter denselben in einigen Stunden eine gute Menge von Phosphor verbrennen. Man sorge für Erneuerung der Luft in den Glocken.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung der Phosphorsäure liefert, hinreichend verdampft, wenn dabei die Temperatur 150° C. nicht übersteigt, einen Rückstand, welcher erkaltet die Consistenz eines dicken Syrups hat und ohngefähr das specifische Gewicht 1,88 besitzt. Da 1 Thl. Phosphor 3 Thle. dieser syrupdicken Säure giebt, so muss dieselbe

wesentlich das Hydrat: 3 HO, PO_5 sein (die Säure $H_3P\Theta_4$). Bisweilen entstehen beim Aufbewahren der syrupdicken Säure in derselben grosse farblose Krystalle des Hydrats [1]). Sowohl die syrupartige als auch die krystallisirte Säure ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliessen. Wird bei dem Eindampfen die Temperatur zu sehr gesteigert, über 200° C., so geht Wasser weg und es bleibt Paraphosphorsäure(hydrat), in noch höherer Temperatur Metaphosphorsäure(hydrat) zurück, welche letztere dann beim Erkalten zu einer glasigen Masse erhärtet (siehe später).

Das charakteristische chemische Verhalten der Phosphorsäure ist theilweise schon oben angegeben worden. Ihre stark und rein sauer schmeckende Lösung coagulirt das Eiweiss in dessen Lösung nicht. — Mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, erzeugt salpetersaures Silberoxyd in ihr einen gelben Niederschlag. — Mit einer Lösung von Magnesiaflüssigkeit [2]) und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit vermischt, entsteht in ihr ein weisser krystallinischer Niederschlag (phosphorsaure Ammon-Magnesia), der sich beim Rühren mit einem Glasstabe an der Wand des Glases in Strichen ablagert. — Auf Zusatz einer Lösung von molybdänsaurem Ammon färbt sich die (höchst verdünnte) Lösung gelb und scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus. — Eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd fällt aus der Lösung einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd.

Eine verdünnte Lösung der Phosphorsäure wird als Arzneimittel benutzt, deshalb in den Apotheken vorräthig gehalten. Die Preussische und die Hannoversche Pharmacopoe schreiben eine Säure von 1,13 specif. Gewicht vor, deren Gehalt an Phosphorsäurehydrat 22 Proc. beträgt, entsprechend 16 Proc. wasserfreier Säure. Die auf oben angegebene Weise, aus Phosphor mittelst Salpetersäure, gewonnene Säure wird also bis zu dem fraglichen specifischen Gewichte und Gehalte verdünnt. 1 Thl. Phosphor liefert ohngefähr 13 Thle. solcher Säure. Andere Pharmacopoeen lassen die Verdünnung bis zum zehnfachen Gewichte des Phosphors vornehmen; die verdünnte Säure hat dann ohngefähr das specifische Gewicht 1,16.

Die Prüfung der officinellen Phosphorsäure, des *Acidum phosphoricum*, ergiebt sich im Allgemeinen aus dem Mitgetheilten. Die Säure muss das von der Landes-Pharmacopoe vorgeschriebene specifische Gewicht besitzen. — Sie darf mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag geben; ein weisser Niederschlag würde das Vorhandensein von Metaphosphorsäure, Paraphosphorsäure oder Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) anzeigen. Ist die letztere Säure vorhanden, so löst sich der Niederschlag auf Zusatz von Salpetersäure nicht auf. — Beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniakflüssigkeit, darf keine Fällung eintreten (Kalk, Magnesia u. s. w.). — In der mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirten Säure muss salpetersaures Silberoxyd einen gelben Niederschlag hervorbringen; ist der Niederschlag bräunlich oder färbt sich die Flüssigkeit braun, so enthält die Säure phosphorige Säure. Diese wird auch durch Erhitzen der Säure mit einer Lösung von schwefliger Säure erkannt; es scheidet sich dann Schwe-

[1]) Péligot, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 169.

[2]) Kohlensaure Magnesia wird in sehr überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung durch Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht. Oder 1 Thl. schwefelsaure Magnesia und 1 Thl. Salmiak werden gemeinschaftlich in 8 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht. Nach einigen Tagen filtrirt man die Lösungen

fel aus. Die Prüfung auf phosphorige Säure darf nicht unterlassen werden, da die phosphorige Säure giftig wirkt, während die Phosphorsäure ein ganz unschuldiges Mittel ist. — Chlorbarium darf in der Säure keinen Niederschlag erzeugen, sie enthält sonst Schwefelsäure, die aus der Salpetersäure in dieselbe gelangen kann. — Die Säure durch einen Tropfen Indigolösung blau gefärbt, darf beim Kochen nicht entfärbt werden; mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt und dann mit einer Lösung von Eisenvitriol übergossen, darf sich keine dunkle Zone zeigen (Salpetersäure). — Nach dem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas darf auch nach längerer Zeit und schliesslichem Erwärmen keine gelbe Fällung von Schwefelarsen entstehen und nach dem Verfahren von Marsh geprüft, darf sich kein Arsenspiegel zeigen (siehe bei Arsen).

Die Constitution der Phosphorsäure-Salze ist im Allgemeinen schon oben, Seite 847, besprochen worden. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, ihre Salze enthalten auf 1 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Base mit 1 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente (RO), 1 Aeq. Base mit 3 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente (R_2O_3), 1½ Aeq. Base mit 2 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente (RO_2); der Sauerstoff der Base steht zum Sauerstoff der Säure in dem Verhältnisse 3 : 5.

Die Salze der Säure, welche kein basisches Wasser enthalten, pflegt man basische Salze zu nennen; die Salze mit 1 Aeq. basischem Wasser werden neutrale Salze genannt, die Salze mit 2 Aeq. basischem Wasser heissen saure Salze [1]).

Nach der anderen Ansicht von der Constitution der Salze und Säuren, enthalten die Phosphorsäure-Salze 3 Aeq. Metall, oder metallvertretendes Radical, und werden die Salze dann neutrale genannt, wenn 1 Aeq. des Radicals Wasserstoff ist, saure, wenn 2 Aeq. des Radicals Wasserstoff sind.

In dem Folgenden ist die Zusammensetzung der verschiedenen Phosphorsäure-Salze übersichtlich zusammengestellt.

Salze der Basen RO:

Basische Salze: . . .	$3\,RO, PO_5$	oder $R_3P\Theta_4$	oder	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ R_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Neutrale Salze: . . .	$2RO.HO, PO_5$	„ $R_2HP\Theta_4$	„	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ R_2.H\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Saure Salze:	$RO.2HO, PO_5$	„ $RH_2P\Theta_4$	„	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\ R.H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Ist R ein zweiwerthiges (zweiäquivalentiges, zweiatomiges) Metall oder Radical, so verdoppelt sich natürlich die Zahl der Aequivalente der übrigen Elemente. Wird z. B. Calcium als zweiäquivalentig genommen ($\text{Ca} = 40$), so ist das basische phosphorsaure Calcium: $\overset{\prime\prime}{\text{Ca}}_3P_2\Theta_8$ oder $\overset{\prime\prime}{\text{Ca}}_3(P\Theta_4)_2$ u. s. w.

[1]) Es mag bemerkt werden, dass Gmelin, in seinem Handbuche, die sauren Salze einfach saure nennt, die neutralen halbsaure, die basischen drittelsaure und das Berzelius früher die Säure als zweibasisch betrachtete.

Salze der Basen R_2O_3:

Basische Salze: . . . R_2O_3, PO_5 oder $\overset{'''}{R}P\Theta_4$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta \\ \overset{'''}{R}\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Neutrale Salze: . . . $2R_2O_3 . 3HO, 3PO_5$ „ $\overset{'''}{R}_2H_3P_3\Theta_{12}$ „ $\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{P}\Theta)_3 \\ \overset{'''}{R}_2 . H_3\end{matrix}\right\}\Theta_9$

Saure Salze: $R_2O_3 . 6HO, 3PO_5$ „ $\overset{'''}{R}H_6P_3\Theta_{12}$ „ $\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{P}\Theta)_3 \\ \overset{'''}{R} . H_6\end{matrix}\right\}\Theta_9$.

Den Formeln für diese neutralen und sauren Salze entsprechen streng genommen für die basischen Salze die Formeln:

$$3\,R_2O_3, 3\,PO_5 \text{ —, } \overset{'''}{R}_3P_3\Theta_{12} \text{ —, } \left.\begin{matrix}(\overset{'''}{P}\Theta)_3 \\ \overset{'''}{R}_3\end{matrix}\right\}\Theta_9.$$

Richtiger sind aber die sogenannten neutralen Salze, saure Salze (Seite 847), Verbindungen von wirklich neutralen und von Säure; die Formel: $\overset{'''}{R}_2H_3P_3\Theta_{12}$ für die neutralen Salze wird dann: $2\,(\overset{'''}{R}P\Theta_4) + H_3P\Theta_4$.

Nimmt man R für sechswerthig, so ergiebt sich daraus die Verdopplung der Aequivalente der übrigen Elemente. Wird z. B. Fe = 56 gesetzt (Ferrosum, zweiwerthig), also Fe = 112 (Ferricum, sechswerthig), so ist die Formel für basisch phosphorsaures Eisenoxyd: $\overset{VI}{R}P_2\Theta_8$ oder $\overset{VI}{R}(P\Theta_4)_2$ u. s. f.

Die Formeln für die Salze der Basen: RO_2 wird man nun selbst ableiten können. Die basischen Salze sind: $3\,RO_2, 2\,PO_5$ oder $R_3P_2\Theta_8$ u. s. f. Ist in diesen Salzen R vierwerthig, so erhalten die Formeln eine sehr complicirte Gestalt.

Von den (sogenannten) basischen und neutralen Salzen der Phosphorsäure sind nur die der Alkalien (Alkalimetalle) in Wasser löslich, aber die sauren Salze sind sämmtlich löslich. Daher werden die unlöslichen neutralen und basischen Salze von stärkeren Säuren gelöst, wenn nicht die angewandte Säure mit der Base ein unlösliches Salz bildet. Die Säuren entziehen den Salzen einen Theil Base, verwandeln sie in saure Salze. Manche werden selbst von schwächeren Säuren, wie Essigsäure, gelöst. Basisches phosphorsaures Eisenoxyd z. B. wird nicht von verdünnter Essigsäure gelöst, leicht von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure; basischer phosphorsaurer Kalk ist auch in verdünnter Essigsäure löslich, dadurch von phosphorsaurem Eisenoxyd zu trennen.

Die löslichen Phosphorsäure-Salze werden direct aus Säure und Base, oder deren Kohlensäure-Salze, dargestellt, die unlöslichen durch Wechselzersetzung erhalten. Für die Bereitung der unlöslichen mag bemerkt werden, dass das als Niederschlag resultirende Phosphorsäure-Salz meistens ein basisches ist, wenn auch das zur Bereitung dienende Alkalisalz der Phosphorsäure ein neutrales ist. Das phosphorsaure Natron der Officinen, das bekannteste Phosphorsäure-Salz, ist neutrales Salz, ist $2\,NaO . HO, PO_5 + 24\,aq$. Vermischt man die Lösung desselben mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so fällt basisch phosphorsaures Bleioxyd nieder: $3\,PbO, PO_5$, so wird also bei der Wechselzersetzung der beiden Salze auch das basische Wasser des Natronsalzes gegen Bleioxyd ausgetauscht. Die über dem Niederschlage

stehende Flüssigkeit ist daher sauer, enthält Essigsäurehydrat. Es geben also zwei neutral reagirende Flüssigkeit, nach dem Vermischen eine sauer reagirende. Mit salpetersaurem Silberoxyd verhält es sich ebenso und für dies ist die Erscheinung schon Seite 848 besprochen worden.

Ist ein in Wasser unlösliches neutrales oder basisches Phosphorsäure-Salz, also Salz der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde, durch eine Säure gelöst worden und neutralisirt man die Lösung, so wird die Base nicht von der Phosphorsäure abgeschieden, sondern das Phosphorsäure-Salz fällt unverändert nieder. Selbst ein grosser Ueberschuss von Alkali ist nicht im Stande der Base die Phosphorsäure vollständig zu entziehen. Ist die Base im Ueberschusse des Alkalis (z. B. Ammoniakflüssigkeit, Alkalilauge) löslich, so ist auch das Phosphorsäure-Salz derselben darin löslich. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien (Kali und Natron) werden die meisten Phosphorsäure-Salze zerlegt, aber nicht alle vollständig. Die Salze derjenigen Basen, welche durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in Schwefelmetalle verwandelt werden, sind auf diese Weise zu zerlegen.

Das Verhalten der Phosphorsäure-Salze beim Erhitzen ist oben Seite 848 besprochen worden. Die basischen bleiben unverändert, wenn keine flüchtige oder zersetzbare Base darin vorhanden; die neutralen hinterlassen, unter derselben Voraussetzung, Paraphosphorsäure-Salz; die sauren Metaphosphorsäure-Salz. Es hängt stets von der Menge feuerbeständiger Base ab, woraus der Rückstand beim Glühen besteht. Das neutrale Salz: $NaO.AmO.HO, PO_5 + 8$ aq. z. B. hinterlässt geglüht, metaphosphorsaures Natron, weil das Wasser beim Glühen weggeht und das Ammoniumoxyd zersetzt wird in entweichendes Ammoniak und Wasser.

Das Aequivalent der Phosphorsäure ergiebt sich aus der Zusammensetzung des gelben phosphorsauren Silberoxyds, dessen Gehalt an Silber, also Silberoxyd, sehr leicht zu ermitteln ist. Es sind in dem Salze 82 Silberoxyd verbunden mit 18 Phosphorsäure. Berechnet man hiernach die Menge der Phosphorsäure, welche mit 3 Aeq. Silber (324) verbunden ist, so erhält man die Zahl 71, das Aequivalent der Säure, wenn man auf 3 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Phosphorsäure in den Salzen annimmt. Die procentische Zusammensetzung der Phosphorsäure ist von Schrötter ermittelt worden (Seite 828).

Von der Erkennung und Scheidung der Phosphorsäure wird später die Rede sein.

Phosphorsäure aus Knochen. — Wenn man berücksichtigt, dass der Phosphor aus Knochen gewonnen wird, so leuchtet ein, dass directe Bereitung der Phosphorsäure aus Knochen die Säure weit billiger liefern kann. Leider ist es nur auf mühsamem und kostspieligem Wege möglich, Phosphorsäure von der Reinheit der aus Phosphor bereiteten Säure aus Knochen direct zu erhalten, aber eine minder reine, für technische Zwecke und zur fabrikmässigen Darstellung von Phosphorsäure-Salzen wohl geeignete Säure ist daraus mit Vortheil darzustellen. In früherer Zeit, als der Phosphor noch hoch im Preise stand und die Salpetersäure noch nicht so billig war wie jetzt, bereitete man die Säure sehr häufig aus Knochen und die meisten Pharmacopoeen hatten ausser dem *Acidum phosphoricum purum* (*e. Phosphoro*) ein *Acidum phosphoricum depuratum* (*ex ossibus*). Je nach dem Grade der Reinheit, welche die aus Knochen darzustellende Phosphorsäure haben soll oder muss, werden verschiedene Wege eingeschlagen.

Nach dem älteren Verfahren werden die weissgebrannten Knochen [1]) wesentlich so behandelt, wie zur Bereitung des Phosphors aus denselben. Man digerirt sie, grob gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, bis ein gleichförmiger Brei entstanden ist. Auf 10 Thle. Knochen sind 9 bis 10 Thle. englische Schwefelsäure und 30 bis 40 Thle. Wasser zu nehmen. Es entsteht schwefelsaurer Kalk, und eine Lösung von saurem phosphorsauren Kalk, da die Schwefelsäure dem basischen Kalksalze der Knochen den Kalk nicht vollständig entzieht. Ausserdem enthält die Lösung Schwefelsäure und Salze der übrigen Basen, welche in den Knochen vorkommen (Magnesia, Natron, Eisenoxyd). Man verdünnt den entstandenen Brei mit heissem Wasser, erhitzt zweckmässig noch zum Sieden, lässt den Gyps sich ablagern, zieht die Flüssigkeit von demselben ab, bringt ihn auf ein leinenes Colatorium und presst ihn schliesslich kräftig aus. Es wird selten die Mühe und Kosten lohnen, den Pressrückstand nochmals mit Wasser anzurühren und auszupressen.

Für technische Zwecke ist die so erhaltene Lösung von saurem phosphorsauren Kalk bisweilen ohne Weiteres als Phosphorsäurelösung verwendbar. Wird dieselbe verdampft, so scheidet sich, in dem Maasse als sie concentrirter wird, Gyps aus, der durch Coliren getrennt und abgepresst wird, und man erhält eine an Kalk und Schwefelsäure ärmere Lösung. Diese Lösung kann zur Bereitung von phosphorsaurem Natron dienen; neutralisirt man dieselbe heiss mit kohlensaurem Natron, so scheiden sich Kalk, Magnesia, Eisenoxyd als Phosphorsäure-Salze ab und das neben dem phosphorsauren Natron entstandene schwefelsaure Natron ist durch Krystallisation zu trennen (siehe phosphorsaures Natron).

Wird die eingedampfte, concentrirte Lösung mit starkem Weingeiste in hinreichender Menge vermischt, so entsteht eine Fällung, die nur Gyps ist, wenn die vorhandene Schwefelsäure ausreicht, oder mehr als ausreicht mit dem vorhandenen Kalke dies Salz zu bilden, die aber auch phosphorsauren Kalk enthält, wenn dies nicht der Fall. Ein sachkundiger geübter Arbeiter vermag auf diese Weise allen Kalk und alle Schwefelsäure aus der Lösung zu entfernen. Zeigt nämlich eine abfiltrirte Probe der mit Weingeist vermischten Flüssigkeit noch Schwefelsäure, was durch Chlorbarium zu erkennen, so braucht er nur vorsichtig, nach und nach, unter wiederholter Prüfung, fein gepulverte gebrannte Knochen zuzusetzen, um durch deren Kalk die Schwefelsäure als Gyps zu fällen; zeigt, im Gegentheil, die abfiltrirte Probe einen Gehalt an Kalk, wird sie durch Schwefelsäure gefällt, so setzt er noch vorsichtig Schwefelsäure hinzu, um den Kalk als Gyps zu scheiden. Aus der colirten weingeistigen Flüssigkeit gewinnt man den Weingeist durch Destillation wieder; die rückständige Flüssigkeit ist dann die reinere Lösung der Phosphorsäure. Sie färbt sich beim weiteren Verdampfen bräunlich, in Folge davon, dass die durch die Einwirkung der Phosphorsäure, und eventuell Schwefelsäure, auf den Weingeist entstandenen organischen Verbindungen, zersetzt werden; man beseitigt die Färbung durch Zugeben von etwas Salpetersäure und Erhitzen. Dies Verfahren

[1]) Man kann dieselben oft billig aus Knochenbrennereien erhalten, wo nicht, wirft man rohe Knochen in eine Feuerung, in welcher ein beliebiges Heizmaterial verbrannt wird. Sie brennen sich leicht vollständig weiss, und schwarze Stellen schaden nicht. Auch der schwarze Abfall der Knochenbrennereien (Beinschwarzfabriken, Spodiumfabriken) kann benutzt werden, er enthält aber etwa 10 Proc. Kohle.

den Kalk aus der Phosphorsäure zu beseitigen, die Fällung durch Weingeist war früher sehr üblich, liefert aber auch keine reine Säure, sondern eine durch phosphorsaure Magnesia und phosphorsaures Alkali verunreinigte Säure, da Magnesia und das Alkali weder als Phosphorsäure-Salze, noch als Schwefelsäure-Salze durch Weingeist vollständig gefällt werden. Die erhaltene Säure giebt, mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, stets einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, enthält auch noch Schwefelsäure, wenn nicht genau so operirt wurde, wie es oben für die vollständige Entfernung dieser Säure angegeben wurde, und ist fast nie frei von Eisensalz.

Wem eine hinreichend geräumige Platinschale zu Gebote steht, der kann aus der unreinen, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Alkali enthaltenden Säure auf folgende Weise eine sehr reine Phosphorsäure bereiten. Man dampft die Lösung ein, so weit, dass sich der Rückstand in der Platinschale (eine Porzellanschale würde tief angefressen werden) auf 316° C. erhitzen lässt und erhält ihn längere Zeit auf dieser Temperatur. Die Schwefelsäure geht dabei weg und alle vorhandenen Basen, selbst das Alkali, scheiden sich als unlösliche Metaphosphorsäure-Salze aus und bleiben beim Behandeln des erkalteten Rückstandes mit Wasser, ungelöst zurück (Gregory und Maddrell [1]). Man beachte, dass die so erhaltene Säurelösung nicht Phosphorsäure, sondern Metaphosphorsäure enthält, sie muss also durch anhaltendes Kochen, zweckmässig unter Zusatz von etwas Salpetersäure, in eine Phosphorsäurelösung umgewandelt werden.

Wenn man zu der Lösung der unreinen, Kalk, Schwefelsäure u. s. w. enthaltenden Phosphorsäure, von einer durch verdünnte Essigsäure angesäuerten Lösung von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker) giebt, so lange noch dadurch ein Niederschlag entsteht, so wird die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd, die Schwefelsäure als schwefelsaures Bleioxyd gefällt. Aus dem sorgfältig ausgewaschenen feuchten Niederschlage kann man dann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure die Phosphorsäure vom Bleioxyd scheiden und so, bei sorgfältigem Arbeiten, eine sehr reine Lösung von Phosphorsäure erhalten. Selbstverständlich muss sich das schwefelsaure Bleioxyd verwerthen lassen, wenn das Verfahren vortheilhaft sein soll und eben so muss die gleichzeitig resultirende verdünnte Essigsäure auf irgend eine Weise nutzbar verwendet werden.

Neustadt empfiehlt, die weissgebrannten Knochen in einem Gemische aus 1 Thl. Salzsäure und 4 Thln. Wasser zu lösen und die klare Lösung mit dem halben Gewichte der angewandten Knochen wasserfreien schwefelsauren Natron (Sulfat der Sodafabriken) zu mischen. Es entsteht durch Wechselzersetzung Gyps, von welchem die saure Lösung getrennt wird. Man neutralisirt die klare Lösung mit kohlensaurem Natron, trennt die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage (phosphorsauren Kalk u. s. w.), erhitzt sie zum Sieden und fällt daraus mittelst Chlorbarium phosphorsauren und schwefelsauren Baryt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, wodurch eine Lösung von Phosphorsäure resultirt, die von dem schwefelsauren Baryt durch Decantiren, Coliren, Pressen getrennt wird. Der schwefelsaure Baryt, das Nebenproduct, ist als Farbesubstanz (Permanentweiss) zu verwerthen.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 94; Bd. LXI, S. 53.

Es mag bemerkt werden, dass alle aus Knochen auf diese oder jene Weise erhaltene Phosphorsäure, arsenhaltig ist, wenn nicht arsenfreie Schwefelsäure angewandt wurde. Sie muss deshalb, wie die aus Phosphor bereitete Säure, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff von dem Arsen befreit werden. Die Prüfung auf den Grad der Reinheit ergiebt sich aus Früherem (Seite 853).

Paraphosphorsäurehydrat; Hydrat der zweibasischen Phosphorsäure, $_{b}$Phosphorsäurehydrat. — Formel: $2\,HO,{}_{b}PO_5$ oder $2\,HO, PO_5$ oder $H_4P_2\Theta_7$ (Paraphosphorsäure).

Wird das syrupdicke Phosphorsäurehydrat (Seite 852) in einer Platinschale, oder in einem Platintiegel so stark und so lange erhitzt (über 200° C.), bis eine Probe, in Wasser gelöst und mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weissen, nicht mehr gelblichen Niederschlag hervorbringt, so ist es, durch Verlust von 1 Aeq. Wasser, in Paraphosphorsäurehydrat umgewandelt. Man erkennt, dass es nicht leicht ist, auf diese Weise ein Präparat zu bekommen, das völlig frei ist von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure.

Eine sehr reine Lösung von Paraphosphorsäure(hydrat) resultirt durch Zersetzung des paraphosphorsauren Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff, und dies Bleisalz ist sehr leicht zu erhalten. Wird das gewöhnliche phosphorsaure Natron, das neutrale Salz: $2\,NaO . HO, PO_5 + 24\,aq.$ erhitzt, so entlässt es zuerst das Krystallwasser und dann, in höherer, bis zum anfangenden Glühen gesteigerten Temperatur, auch das basische Wasser; es bleibt paraphosphorsaures Natron: $2\,NaO, PO_5$ zurück. Löst man das geglühte Salz in Wasser und giebt man zu der Lösung eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker), so erfolgt Wechselzersetzung, es fällt paraphosphorsaures Bleioxyd: $2\,PbO, PO_5$ nieder. Man wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, rührt ihn, feucht, in Wasser und leitet durch die milchichte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas. Es entsteht schwarzes, unlösliches Schwefelblei und Paraphosphorsäurehydrat geht in Lösung:

$$2\,PbO, PO_5 \text{ und } 2\,HS \text{ geben: } 2\,HO, PO_5 \text{ und } 2\,PbS.$$

Die Säurelösung wird durch Filtriren von dem Schwefelblei getrennt, man darf sie nicht erwärmen, um das von ihr absorbirte Schwefelwasserstoffgas auszutreiben, sondern man muss sie in einer flachen Schale an der Luft stehen lassen, damit das Gas abdunste.

Die charakteristischen Eigenschaften der Lösung der Paraphosphorsäure sind, dass sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag giebt, besonders nachdem sie mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt worden ist, — dass in ihr durch Magnesiaflüssigkeit und überschüssige Ammoniakflüssigkeit kein Niederschlag entsteht, oder doch ein in viel Wasser löslicher Niederschlag, — dass sie in einer Lösung von molybdänsaurem Ammon keinen Niederschlag hervorbringt, — dass sie Eiweisslösung nicht fällt, Eiweiss nicht coagulirt — dass sie, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, nicht das phosphorsaure Natron der Officinen, sondern paraphosphorsaures Natron liefert.

Im verdünnten Zustande kann die Lösung der Paraphosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur Monate hindurch aufbewahrt werden, ohne Veränderung zu erleiden, setzt man dieselbe aber eine Zeit lang einer höheren

Temperatur aus, so verwandelt sie sich in eine Lösung von (gewöhnlicher) Phosphorsäure, indem die Säure noch 1 Aeq. Wasser aufnimmt. Neutralisirt bringt dann Silbersalz in ihr einen gelben Niederschlag hervor. Weit rascher erfolgt die Umwandlung, wenn man die Lösung mit einer starken Säure, z. B. Salpetersäure, erhitzt.

Péligot [1]) giebt an, dass in einer durch Zerfliessen von Metaphosphorsäure entstandenen concentrirten Lösung, eine verwirrte undurchsichtige Krystallisation vorgekommen sei, die er als krystallisirtes Paraphosphorsäurehydrat erkannt habe. Nach Anderen geht indess Metaphosphorsäure unmittelbar in Phosphorsäure über, das heisst, ohne dass erst Paraphosphorsäure entsteht.

Von den Paraphosphorsäure-Salzen im Allgemeinen ist früher, Seite 847, geredet worden. Die Säure ist eine zweibasische (wenn man ihr die Formel: $H_4P_2\Theta_7$ giebt, vierbasische). Sie bildet zwei Classen von Salzen, neutrale: $2\,RO, PO_5$ und saure: $RO.HO, PO_5$. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind alle anderen neutralen Salze unlöslich, also durch Wechselzersetzung aus den Alkalisalzen zu erhalten. Das neutrale Natronsalz, was zur Bereitung der unlöslichen Salze dient, wird durch hinreichend starkes Erhitzen des neutralen phosphorsauren Natrons dargestellt, und begreiflich hinterlassen auch alle anderen neutralen Phosphorsäure-Salze feuerbeständiger Basen beim Erhitzen (Glühen) Paraphosphorsäure-Salze. Die unlöslichen Paraphosphorsäure-Salze lösen sich meist in einer Lösung von paraphosphorsaurem Natron; die durch letzteres in Lösungen von Salzen der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde entstehenden Niederschläge verschwinden daher häufig auf vermehrtem Zusatz des Natronsalzes. Es entstehen dabei lösliche Doppelsalze, welche zu bilden die Paraphosphorsäure grosse Neigung hat [2]). Von stärkeren Säuren werden die unlöslichen Salze gelöst.

Die Lösung des phosphorsauren Natrons, des bekanntesten Salzes der Säure, bleibt beim Kochen unverändert, ändert sich nicht in eine Lösung von phosphorsaurem Natron um. Auch nicht durch Kochen der Lösung mit Natronlauge entsteht phosphorsaures Natron, und man kann unlöslichen Paraphosphorsäure-Salzen durch Kochen mit Alkalilauge die Paraphosphorsäure entziehen, ohne dass Umwandlung in Phosphorsäure stattfindet. Wird aber die Lösung eines Paraphosphorsäure-Salzes mit einer starken Säure versetzt und gekocht, so erfolgt Umwandlung der Paraphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure. Das Verhalten der Lösung gegen Reagentien ist wesentlich das oben für die Säure angegebene. Besonders charakteristisch ist, dass die Niederschläge, welche durch die Lösung der Alkalisalze in Lösungen von Salzen anderer Basen entstehen, häufig im Ueberschuss des Alkalisalzes löslich sind (siehe oben).

Beim Glühen bleiben die neutralen Paraphosphorsäure-Salze unverändert, wenn sie nicht eine durch hohe Temperatur zersetzbare Base enthalten; die sauren Salze werden zu Metaphosphorsäure-Salzen. Alle Salze, wenn sie mit einer hinreichenden Menge alkalischer Base oder kohlensaurem Alkali geglüht werden, verwandeln sich in Phosphorsäure-Salze. Hat man das

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 169.

[2]) H. Rose, Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 13; Schwarzenberg, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 133; Persoz, Ebendas. S. 163.

Vorhandensein eines Paraphosphorsäure-Salzes erkannt, so verwandelt man es in ein Phosphorsäure-Salz, in welchem die Phosphorsäure dann quantitativ bestimmt wird. Von den Metaphosphorsäure-Salzen unterscheiden sich die Paraphosphorsäure-Salze namentlich dadurch, dass ihre Lösung, mit Essigsäure angesäuert, Eiweisslösung nicht fällt.

Es soll, nach H. Rose, eine Submodification der Paraphosphorsäure geben, deren Salze in Wasser und Säuren unlöslich sind. Man erhält, nach Rose, diese Salze durch Erhitzen der gewöhnlichen Paraphosphorsäure-Salze mit Phosphorsäure auf 316°C. [1]). Ihre Entstehungsweise und ihre Löslichkeit stellt sie neben die Metaphosphorsäure-Salze Maddrells.

Metaphosphorsäurehydrat, Hydrat der einbasischen Phosphorsäure, $_a$Phosphorsäurehydrat. — Formel: $HO,_aPO_5$ oder HO, PO_5 oder $HP\Theta_3$ (Metaphosphorsäure).

Wird wasserfreie, durch Verbrennen von Phosphor erhaltene Phosphorsäure (Anhydrid) in Wasser gelöst, so resultirt eine saure Lösung, welche sich von den Lösungen der Phosphorsäure und Paraphosphorsäure dadurch unterscheidet, dass sie Eiweisslösung fällt (Eiweiss coagulirt), und dass sie in einer Lösung von Chlorbarium einen weissen Niederschlag hervorbringt. Die Lösung enthält Metaphosphorsäure(hydrat); sie ändert sich allmälig, rascher beim Erhitzen und namentlich beim Erhitzen mit Salpetersäure, in eine Lösung von (gewöhnlicher) Phosphorsäure um.

Wie oben, Seite 859, gesagt ist, verwandelt sich die syrupdicke Phosphorsäure, wenn sie in einer Platinschale, oder in einem Platintiegel hinreichend stark erhitzt wird, durch Entlassen von 1 Aeq. des Hydratwassers in Paraphosphorsäure(hydrat); setzt man das Erhitzen bei erhöhter Temperatur fort, so geht noch 1 Aeq. Hydratwasser weg und der geschmolzene Rückstand ist Metaphosphorsäure(hydrat), die dann verdampft, an der Luft Nebel bildend. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase, das unter dem Namen glasige Phosphorsäure geht (in den Apotheken als *Acidum phosphoricum glaciale*, eisartige Phosphorsäure). Das Glas zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser zu einer Lösung, die sich wie die durch Lösen der wasserfreien Phosphorsäure erhaltene Lösung verhält. Entsteht in der Lösung des käuflichen Präparats, nachdem sie einige Zeit mit etwas Salpetersäure gekocht ist, um die Metaphosphorsäure in Phosphorsäure umzuwandeln, beim Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit ein Niederschlag, so enthält das Präparat Magnesia resp. Kalk [2]).

Ausser der in der glasigen Phosphorsäure enthaltenen Metaphosphorsäure, einbasischen Phosphorsäure [3]), giebt es aber noch eine Reihe anderer

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 13 u. f.

[2]) Mir ist glasige Phosphorsäure vorgekommen, welche so hart und schwer löslich in Wasser war, dass man sie für Spiegelglas hätte nehmen können. Durch Abwaschen in Wasser von dem dünnen feuchten sauren Ueberzuge befreit, der sich beim Liegen an der Luft auf derselben bildete, zeigte sie sich im Munde völlig geschmacklos und erst nachdem sie wieder einige Zeit an der Luft gelegen, schmeckte sie sauer. Sie enthielt viel Magnesia. Mir scheint es, als ob das Vorkommen einer gewissen, wenn auch geringen Menge von Erdsalzen zur Gewinnung eines vollkommen festen und harten Phosphorglases unerlässlich wäre.

[3]) Ich will bemerken, dass, nach H. Rose, die glasige Phosphorsäure nicht genau 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Phosphorsäure enthält, sondern dass, nach demselben, der Wassergehalt meist geringer ist (Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 12).

einbasischer Phosphorsäuren. Es sind nämlich Salze ein und derselben Base, z. B. Natron, gekannt, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften gar keine Aehnlichkeit mit einander haben und die doch alle auf 1 Aeq. Base (RO) 1 Aeq. Phosphorsäure PO_5) enthalten, oder, was dasselbe, nach der Formel: $RP\Theta_3$ zusammengesetzt sind. Aus einigen dieser verschiedenen Salze ist die Säure als Hydrat (frei) erhalten worden und zeigt dann ebenfalls ein verschiedenes Verhalten. Maddrell, Fleitmann und Henneberg, H. Rose haben sich mit dem interessanten Gegenstande beschäftigt [1]).

Wenn man 6 bis 7 Theile neutrales phosphorsaures Natron (Salz der Officinen) und 1 Theil Salmiak in 2 Theilen kochendem Wasser löst und die Lösung erkalten lässt, so krystallisirt ein Salz aus, das früher *Sal microcosmicum* genannt wurde, jetzt gewöhnlich unter dem Namen Phosphorsalz geht. Durch Umkrystallisiren, unter Zufügung von etwas Ammoniakflüssigkeit, kann es leicht völlig rein erhalten werden. Es ist ein Salz der gewöhnlichen, der dreibasischen Phosphorsäure, enthält 1 Aeq. Natron, 1 Aeq. Ammoniumoxyd und 1 Aeq. Wasser als Basen, ist nämlich nach der Formel: $NaO.AmO.HO, PO_5 + 8$ aq. zusammengesetzt.

Wird das Salz erhitzt, so gehen ausser dem Krystallwasser auch das basische Wasser und das Ammoniumoxyd weg — das letztere zerlegt in Ammoniak und Wasser ($H_4NO = H_3N$ und HO) — und es bleibt ein Salz von der Formel: NaO, PO_5 zurück, also metaphosphorsaures Natron. Je nach der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, tritt aber hierbei das metaphosphorsaure Natron in drei verschiedenen Modificationen auf.

Zuerst entsteht, bei Einwirkung der Wärme auf das Phosphorsalz, unter Entweichen von Ammoniak und Wasser, eine trockene, weisse Salzmasse von stark saurer Reaction, die sich in Wasser vollkommen löst; sie ist saures paraphosphorsaures Natron: $NaO.HO, PO_5$. Mit steigender Temperatur verschwindet aber der Wassergehalt und damit zugleich die saure Reaction. In diesem Zustande mit Wasser übergossen, theilt sich die Masse in einen in Wasser löslichen, aus der Lösung krystallisirenden, und einen unlöslichen Theil. Erhöht man dann die Temperatur bis zur Glühhitze, so schmilzt die Salzmasse zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei raschem Erkalten zu einem durchsichtigen farblosen Glase erstarrt, das Lakmus höchst schwach röthet und an der Luft zerfliesst. Hiernach unterscheidet man die glasige, die unlösliche und die krystallisirbare Modification des metaphosphorsauren Natrons (Graham, Fleitmann und Henneberg a. a. O.). Bei dem Erhitzen des sogenannten sauren phosphorsauren Natrons, des Salzes: $NaO.2HO, {}_cPO_5 + 2$ aq., werden dieselben Producte erhalten, aber da sich dies Salz weniger leicht darstellen lässt, eignet es sich weniger gut zu deren Darstellung als das Phosphorsalz, das phosphorsaure Natron-Ammon.

Das glasige metaphosphorsaure Natron hat zuerst Graham näher kennen gelehrt, es wird deshalb gewöhnlich Graham's metaphosphorsaures Natron genannt; das Verhalten desselben, so wie das der darin

[1]) Maddrell, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 53; Fleitmann und Henneberg, Ebend. Bd. LXV, S. 304; H. Rose, Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 1; Fleitmann, Ebend. Bd. LXXVIII, S. 233 und 338; die ältere Untersuchung von Graham, Pogg. Ann. Bd. XXXII, S. 26.

enthaltenen Säure ist von H. Rose gründlich studirt worden [1]). Die Lösung des Salzes giebt mit den Lösungen der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde Fällungen, die gewöhnlich im Ueberschusse des Natronsalzes löslich sind und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln, resp. beim Erhitzen, harzartig zu werden oder zu einer schweren, ölartigen oder terpentinartigen Masse zusammenzufliessen. Der durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebrachte Niederschlag ist weiss, dick voluminös, eben so der durch essigsaures Bleioxyd entstandene. Alle diese Niederschläge enthalten, wie das Natronsalz, auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Säure, entsprechen also der Formel: RO, PO_5.

Aus dem Bleisalze und Silbersalze kann die Säure durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden (Seite 859). Ihre Lösung theilt mit der aus wasserfreier Phosphorsäure und aus glasiger Phosphorsäure erhaltenen Lösung die Eigenschaft, dass sie in Eiweisslösungen eine starke Fällung hervorbringt (Eiweiss coagulirt), unterscheidet sich aber, nach H. Rose, von dieser, dass sie in einer Lösung von Chlorbarium nicht sogleich einen Niederschlag hervorbringt, sondern dass erst nach längerer Zeit eine flockige Trübung eintritt. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Natronsalzes coagulirt Eiweiss ebenfalls. Die Säure ändert sich in der Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Kochen schneller in Phosphorsäure um, und es scheint nicht, dass sich zuerst Paraphosphorsäure bildet. Auch die unlöslichen Salze der Säuren werden unter Wasser allmälig zersetzt, so dass es z. B. schwierig ist, das Silbersalz genau von der Formel: AgO, PO_5 zu erhalten (H. Rose [2]). Das Barytsalz löst sich beim Kochen allmälig auf und wird zu saurem Phosphorsäure-Salz: $BaO. 2\,HO, PO_5$.

Wird die Lösung des Natronsalzes verdampft, so resultirt ein wasserhaltiges metaphosphorsaures Natron, welches bei 100° C. getrocknet 1 Aeq. Wasser zurückhält. Dies erleidet bei einer gewissen Temperatur eine Veränderung seiner Constitution, ohne dass sich zugleich seine Zusammensetzung ändert. Erhitzt man es nämlich bis auf 150° C., so verwandelt es sich in saures paraphosphorsaures Natron, natürlich ohne Gewichtsverlust, indem das Krystallwasser, oder Constitutionswasser, zu basischem Wasser wird.

Die Formel des Salzes in beiden Zuständen zeigt dem Auge die stattfindende Veränderung:

Wasserhaltiges metaphosphorsaures Natron: $NaO, PO_5 + HO$
Saures paraphosphorsaures Natron: . . . $NaO.HO, PO_5$.

Die lösliche krystallisirbare Modification des metaphosphorsauren Natrons und die entsprechenden Salze der Säure dieser Modification sind vorzüglich von Fleitmann und Henneberg untersucht worden [3]). H. Rose hat das Verhalten des Natronsalzes und der Säure gegen Reagentien erforscht [4]). Um bei der Darstellung des Natronsalzes die Einmengung der unlöslichen Modification möglichst zu verhüten (siehe oben), ist ein gleichförmiges und langsames Erhitzen des phosphorsauren Natron-Ammons (des sogenannten Phosphorsalzes) erforderlich. Die Darstellung

[1]) Pogg. Annalen, Bd. LXXVI, S. 2 u. f. — [2]) A. a. O., S. 6. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 306. — [4]) Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 8.

gelingt am besten, wenn man die erhitzte Masse, während sie noch stark sauer reagirt, vom Feuer nimmt, pulverisirt und dann unter fleissigem Umrühren weiter erhitzt, unter Verhütung, dass ein Zusammenbacken derselben stattfindet. Man unterbricht die Operation, wenn die Salzmasse noch eben sauer reagirt, zieht die erkaltete Masse mit kaltem Wasser aus und lässt die Lösung verdunsten. Die schönsten Krystalle werden erhalten, wenn man die Lösung in flachen Gefässen bei etwa 30° C. an der Luft stehen lässt; sie enthalten 4 Aeq. Krystallwasser, das Salz ist also: $NaO, PO_5 + 4$ aq. Wasser löst das Salz leicht, Weingeist nicht, so dass es auch mittelst Weingeist aus einer wässerigen Lösung schön krystallisirt erhalten werden kann.

Fleitmann und Henneberg haben noch einen anderen Weg zur Darstellung dieser Modification des Natronsalzes aufgefunden. Wenn man nämlich das geschmolzene metaphosphorsaure Natron (Graham's Salz), langsam erkalten lässt, so verwandelt es sich in die krystallisirbare Modification. Man erreicht die Umwandlung sehr leicht und einfach, indem man grosse Quantitäten des ersteren Salzes in einem Platintiegel, den man mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgiebt, in einem Kohlenfeuer zum Schmelzen erhitzt und dann im Ofen ruhig erkalten lässt. Die Schmelze erstarrt dann zu einer schön krystallinischen Salzmasse. Wird diese mit nicht zu viel warmem Wasser behandelt, so resultirt eine Lösung, welche aus zwei Schichten besteht, deren grössere das krystallisirbare Salz, die bei weitem geringere wahrscheinlich das noch unveränderte glasige Salz enthält.

Die Modification der Metaphosphorsäure, welche in dem krystallisirten metaphosphorsauren Natron enthalten ist, giebt selbst mit den alkalischen Erden und Metalloxyden lösliche und krystallisirbare Salze. Es entstehen daher keine Fällungen, wenn die Lösung des Natronsalzes zu den Lösungen von Erdsalzen und Metallsalzen gegeben wird, mit Ausnahme der Lösung von essigsaurem Bleioxyd, in welcher ein Niederschlag hervorgebracht wird [1]). Vermischt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einer entsprechenden Menge salpetersaurem Silberoxyd, so krystallisiren, beim ruhigen Stehen, schöne durchsichtige Krystalle des Silbersalzes, und auf gleiche Weise lassen sich auch das Bleisalz und Barytsalz krystallisirt erhalten. Das krystallisirte Silbersalz enthält auf 3 Aeq. wasserfreies Salz 2 Aeq. Wasser, das Barytsalz auf dieselbe Menge wasserfreies Salz 4 Aeq. Wasser. Das Natronsalz hat eine grosse Neigung Doppelsalze zu bilden; in allen denen, welche Fleitmann und Henneberg untersuchten, kamen auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. der anderen Base.

Aus dem Silbersalze und Bleisalze kann die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die Lösung giebt mit Eiweiss sogleich eine starke Fällung, wie auch die des Natronsalzes nach Zusatz von Essigsäure. Mit kohlensaurem Natron neutralisirt, liefert sie das ursprüngliche Natronsalz wieder, und durch salpetersaures Silberoxyd lässt sich daraus, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt wurde, das krystallisirte Silbersalz erhalten. Beim Verdampfen geht sie rasch in eine Lösung von Phosphorsäure über.

In allen Salzen dieser Modification der Metaphosphorsäure kommt auf

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 3.

1 Aeq. Base 1 Aeq. PO_5, was sie eben als Metaphosphorsäure-Salze charakterisirt, aber der Wassergehalt des Silbersalzes und des Barytsalzes, so wie die Zusammensetzung der Doppelsalze, sprechen nicht sehr dafür, dass das Aequivalent der Säure durch die Formel PO_5 ausgedrückt werde, dass sie eine einbasische Säure sei. Das krystallisirte Silbersalz ist, wie erwähnt, nach der Formel: $3 AgO, 3 PO_5 + 2 HO$ zusammengesetzt. Ist die Säure eine einbasische, so muss die Formel geschrieben werden: $3 (AgO, PO_5) + 2 HO$, da die Formel $AgO, PO_5 + {}^2/_3 HO$ unstatthaft ist. Fleitmann und Henneberg meinen aber, dass das Aequivalent der Säure durch den Atomencomplex: $3 PO_5$, das ist $P_3 O_{15}$ gebildet werde, wonach die Säure eine dreibasische wird. Das Silbersalz erhält dann die Formel: $3 AgO, 3 PO_5 + 2 HO$ oder $3 AgO, P_3 O_{15} + 2 HO$; das Hydrat der Säure ist: $3 HO, 3 PO_5$ oder $3 HO, P_3 O_{15}$. In Rücksicht darauf, dass nach dieser Ansicht von der Constitution dieser Modification der Metaphosphorsäure, die Säure in den neutralen Salzen 3 Aeq. Base enthält, hat Fleitmann für dieselbe den Namen Trimetaphosphorsäure vorgeschlagen [1]), indem er die Constitution der verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure überhaupt durch Polymerie erklärt (siehe unten).

Die unlösliche Modification des metaphosphorsauren Natrons, welche aus dem phosphorsauren Natron-Ammon neben der löslichen Modification entsteht (siehe oben S. 862), ist in Wasser beinahe vollkommen unlöslich, aber in verdünnten und concentrirten Säuren löslich. Die Lösung in Essigsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag. Das Salz enthält auf 1 Aeq. Natron 1 Aeq. Metaphosphorsäure, und ist wasserfrei.

Maddrell beobachtete zuerst, dass ähnliche unlösliche Metaphosphorsäure-Salze sich bilden, wenn Basen, oder deren Salze mit flüchtigen Säuren, mit Phosphorsäure eingedampft und auf 316° C. erhitzt werden. Die Salze pflegen deshalb gewöhnlich Maddrell'sche Metaphosphorsäure-Salze genannt zu werden. Die Ausscheidung derselben beginnt bei der Temperatur, wo die Phosphorsäure in die Metaphosphorsäure übergeht. Löst man z. B. kohlensaure Magnesia in überschüssiger Phosphorsäure, dampft man die Lösung ein und erhält man sie einige Zeit bei 316° C., so scheidet sich unlösliche metaphosphorsaure Magnesia aus. Die Reinigung der Phosphorsäure aus Knochen von der darin enthaltenen Magnesia gründet sich auf diese Ausscheidung (S. 858). Auf gleiche Weise entstehen Nickeloxydul-, Kobaltoxydul-, Kupferoxyd-Salze etc. dieser Modification der Metaphosphorsäure, wenn man die Schwefelsäure-Salze oder Salpetersäure-Salze dieser Basen zu Phosphorsäurelösung giebt, eindampft und bis zu dem angegebenen Punkte erhitzt. Selbst die Alkalisalze lassen sich so darstellen. Schmilzt man z. B. 2 Thle. salpetersaures Natron und 1 Thl. Phosphorsäure von Syrupsconsistenz bei starker Hitze zusammen und digerirt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt das Natronsalz der Säure zurück. Die Alkalisalze werden, wie schon erwähnt, von verdünnten Säuren aufgelöst, andere Salze werden nur von concentrirten Säuren zersetzt, noch andere, z. B. das Thonerdesalz, widerstehen selbst starken Säuren [2]).

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 239. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 53 u. f.

Als Fleitmann aus dem Maddrell'schen Kupferoxydsalze die Säure durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden versuchte, zeigte sich, dass dasselbe davon nicht im mindesten afficirt wurde, indem tagelanges Behandeln mit Schwefelwasserstoff keine Schwärzung des Salzes hervorbrachte. Durch Digestion des Salzes mit einer Auflösung von Schwefelnatrium erfolgte aber, jedoch schwierig, Zersetzung und es ergab sich dabei das bemerkenswerthe Resultat, dass das durch Wechselzersetzung entstandene Natronsalz löslich und krystallisirbar war, also nicht identisch mit dem unlöslichen metaphosphorsauren Natron Graham's und Maddrell's [1]). Hiernach ist also entweder in dem unlöslichen Maddrell'schen Kupferoxydsalze eine andere Modification der Metaphosphorsäure enthalten, als in dem unlöslichen Natronsalze, oder es findet bei der Zersetzung jenes Salzes durch Schwefelnatrium eine Umwandlung der Säure Statt. Das Natronsalz war nach der Formel: $NaO, PO_5 + 2 HO$ zusammengesetzt, zeigt sich also schon durch seine Zusammensetzung verschieden von dem trimetaphosphorsauren Natron Fleitmann's und Henneberg's.

Weit leichter als das Natronsalz ist das Ammonsalz durch Wechselzersetzung des Maddrell'schen Kupfersalzes mit Schwefelammonium, besonders bei Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit, in welcher sich das Kupfersalz leicht löst — darzustellen. Es krystallisirt in grossen Krystallen, welche wasserfrei sind und auf 1 Aeq. Ammoniumoxyd 1 Aeq. Säure enthalten. Dasselbe erleidet bei 200 bis 250° C. eine höchst bemerkenswerthe Veränderung, es wird nämlich weiss und undurchsichtig, ohne am Gewicht zu verlieren, es zeigt sich dann in unlösliches metaphosphorsaures Ammoniumoxyd umgewandelt, also in das Salz der Modification der Metaphosphorsäure, welche in dem unlöslichen metaphosphorsauren Natron enthalten ist.

Durch Wechselzersetzung des Natronsalzes und Ammonsalzes mit anderen Salzen wurde von Fleitmann eine grosse Reihe von Salzen erhalten, welche sämmtlich krystallisirt oder krystallinisch auftraten. Das auf diese Weise mittelst Kupferchlorids, oder mittelst schwefelsauren Kupferoxyds, nach Zusatz von etwas Weingeist dargestellte Kupferoxydsalz ist ein wasserhaltiges Salz und verliert das Wasser nicht bei 100° C.; es ist in Wasser unlöslich, gleicht hierin also dem Maddrell'schen wasserfreien Salze. Enthält es dieselbe Modification der Säure wie dies?

Fleitmann glaubt, dass die Säure in diesen Metaphosphorsäure-Salzen eine zweibasische Säure sei und nennt sie Dimetaphosphorsäure. Das Ammonsalz ist hiernach: $2 AmO, 2 PO_5$ oder $2 AmO, P_2O_{10}$. Das Silbersalz und Bleioxydsalz sind ebenfalls wasserfrei; das Natronsalz ist: $2 NaO, 2 PO_5 + 4 HO$ oder $2 NaO, P_2O_{10} + 4 HO$.

Versucht man durch Auflösen von Bleioxyd in Phosphorsäure, Eindampfen und Erhitzen ein den Maddrell'schen Salzen analoges Bleisalz darzustellen, so löst sich das anfangs sich ausscheidende Salz in der überschüssigen Phosphorsäure wieder auf, ehe man sicher sein kann, dass dasselbe Metaphosphorsäure-Salz ist. Lässt man dann die klare geschmolzene Masse allmälig erkalten, so erhält man ein Bleioxydsalz in grossen durchsichtigen Prismen, von denen die dabei befindliche amorphe Masse von bleioxydhaltiger Phosphorsäure, durch anhaltendes Behandeln mit

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 241.

Wasser entfernt werden kann. Dies Bleisalz ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird aber durch Kochen mit Säuren viel leichter zersetzt, als die übrigen Bleisalze der Metaphosphorsäure. Es enthält auf 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Säure. Durch Schwefelnatrium wird es schon in der Kälte leicht zerlegt; das bei der Umsetzung resultirende Salz ist das Salz noch einer neuen Modification der Metaphosphorsäure, welche Fleitmann vorläufig Tetrametaphosphorsäure genannt hat. Die Lösung des Natronsalzes ist äusserst schleimig, kaum filtrirbar, sie liefert keine Krystalle, sondern trocknet zu einer durchsichtigen rissigen Masse ein. Weingeist fällt das Salz aus der Lösung als zähe kautschukähnliche Masse. Dieselbe Unfähigkeit zu krystallisiren zeigen auch die übrigen durch Wechselzersetzung zu erhaltenden Salze dieser Modification der Metaphosphorsäure, was auffallend, da das Bleisalz so schön krystallisirt. So bringt die Lösung des Natronsalzes in den Lösungen der alkalischen Erden Fällungen von unlöslichen, zähen oder elastischen Massen hervor. Die Modification gleicht in dieser Beziehung derjenigen Modification, welche in dem glasigen metaphosphorsauren Natron enthalten ist.

Wenn man sich erinnert, dass das unlösliche metaphosphorsaure Natron, ferner das unlösliche Kupferoxydsalz, welches durch Wechselzersetzung mit Schwefelnatrium das dimetaphosphorsaure Natron liefert, und endlich das eben beschriebene Bleioxydsalz, welches das unkrystallisirbare Natronsalz der Tetrametaphosphorsäure giebt, auf völlig gleichem Wege erhalten werden, nämlich auf dem von Maddrell gefundenen Wege, so muss man — in der Voraussetzung, dass die Säure des Kupfer- und Bleisalzes dieselbe ist, welche sich in dem daraus erhaltenen Natronsalze findet — annehmen, dass die Natur der Base einen entschiedenen Einfluss auf die Natur der entstehenden Säuremodification ausübt, dass das Alkali, das Kupferoxyd, das Bleioxyd, jedes die Entstehung einer anderen Modification der Metaphosphorsäure veranlassen (siehe unten).

Will man die Verschiedenheit der Metaphosphorsäure durch Polymerie erklären, so fragt sich nun, welche Stelle in dieser polymeren Reihe die Säure des glasigen metaphosphorsauren Natrons Graham's und die Säure der Maddrell'schen Salze einnehmen. — Fleitmann meint, dass die Säure in dem ersteren Salze muthmaasslich Hexametaphosphorsäure, die Säure in den letzteren Salzen aber die Monometaphosphorsäure sei. Die Pentametaphosphorsäure fehlt noch in der Reihe. Die Reihe, so weit sie jetzt gekannt ist, ist daher die folgende:

Monometaphosphorsäure	HO, PO_5		
Dimetaphosphorsäure	$2HO, 2PO_5$	oder	$2HO, P_2O_{10}$
Trimetaphosphorsäure	$3HO, 3PO_5$	„	$3HO, P_3O_{15}$
Tetrametaphosphorsäure	$4HO, 4PO_5$	„	$4HO, P_4O_{20}$
Hexametaphosphorsäure	$6HO, 6PO_5$	„	$6HO, P_6O_{30}$

Es mag bemerkt werden, dass Fleitmann und Henneberg noch eine andere Ansicht von der Constitution der Metaphosphorsäure ausgesprochen haben. Man kann, nach ihnen, die Dimetaphosphorsäure, Trimetaphosphorsäure u. s. w. auch betrachten als Hydrate der Phosphorsäure gepaart mit wasserfreier Phosphorsäure, nämlich als $2HO, PO_5 \frown PO_5$; $3HO, PO_5 \frown 2PO_5$ u. s. w.

Fleitmann hat die Umstände, unter denen die verschiedenen Mo-

dificationen der Metaphosphorsäure erhalten werden, wie folgt übersichtlich zusammengestellt.

Die Monometaphosphorsäure entsteht bei der Einwirkung von Alkalien auf Phosphorsäure. Sie bildet sich immer, wenn Alkali und Phosphorsäure zu gleichen Aequivalenten zusammen geglüht werden. Die Entstehung des Ammonsalzes ist oben Seite 866 angegeben.

Die Dimetaphosphorsäure wird unter allen Umständen erzeugt, wenn Phosphorsäure und die isomorphen Basen: Kupferoxyd, oder Zinkoxyd, oder Manganoxydul, zu gleichen Aequivalenten mit einander erhitzt werden. Durch andere Basen konnte sie Fleitmann nie erhalten.

Die Trimetaphosphorsäure bildet sich durch Krystallisation einer geschmolzenen Mischung von gleichen Aequivalenten Phosphorsäure und Natron beim allmäligen Erkalten. Es giebt keine andere Entstehungsweise.

Die Tetrametaphosphorsäure entsteht bei der Einwirkung der Basen: Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd, so wie einer Mischung aus gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Natron auf Phosphorsäure.

Die Hexametaphosphorsäure bildet sich beim raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes (Graham's Salzes) und bei der Einwirkung des mit dem Natron isomorphen Silberoxyds auf Phosphorsäure.

Aus welcher Modification die glasige Phosphorsäure besteht, deren Lösung sich gleich verhält der Lösung der wasserfreien Phosphorsäure, ist unbekannt, da Salze aus derselben nicht dargestellt sind. Dass diese Lösungen sich anders verhalten, als die aus dem Graham'schen Natronsalze und dem krystallisirten Natronsalze Fleitmann's und Henneberg's erhaltenen Säurelösungen, ist schon Seite 863 angegeben worden. Die ersteren bringen nämlich, nach H. Rose, in Chlorbariumlösung einen starken Niederschlag hervor, die letztere nicht.

Ausser den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Paraphosphorsäure und der Metaphosphorsäure giebt es, nach Fleitmann und Henneberg [1]), noch Salze, welche nach der Formel: $6\,RO, 4\,PO_5$ und $6\,RO, 5\,PO_5$ zusammengesetzt sind (S. 849). Sie erhielten Natronsalze von dieser Zusammensetzung und Kraut und Uelsmann [2]) haben die Existenz des nach der ersten Formel zusammengesetzten Natronsalzes bestätigt. Ausser der dreibasischen, der zweibasischen und der einbasischen Phosphorsäure, das ist eben der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Paraphosphorsäure und der Metaphosphorsäure, muss es daher noch zwei Phosphorsäuren von anderer Sättigungscapacität geben, eine $^6/_4$ basische und eine $^6/_5$ basische. Namen haben dieselben noch nicht erhalten.

Sämmtliche Phosphorsäure-Salze lassen sich mit einander vergleichen, wenn man die Formeln derselben wie folgt schreibt:

$6\,RO, 2\,PO_5$	gewöhnliche Phosphorsäure-Salze
$6\,RO, 3\,PO_5$	Paraphosphorsäure-Salze
$6\,RO, 4\,PO_5$ $6\,RO, 5\,PO_5$	die obigen, noch nicht benannten Salze
$6\,RO, 6\,PO_5$	Metaphosphorsäure-Salze

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 332. — [2]) Ebend. Bd. CXVIII, S. 99.

Zur Erkennung, Bestimmung und Scheidung der Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure ist leicht aufzufinden und nachzuweisen, selbst wenn sie in sehr kleiner Menge vorkommt. Aber auch nur die (gewöhnliche) Phosphorsäure, nicht die Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure. Man muss sich daher bei Untersuchungen auf Phosphorsäure stets der Umstände erinnern, unter welchen Phosphorsäure in Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure, Phosphorsäure-Salze in Paraphosphorsäure-Salze oder Metaphosphorsäure-Salze verwandelt werden, und man muss, wenn diese Umwandlung erfolgt sein kann, zunächst so operiren, dass wieder Phosphorsäure oder Phosphorsäure-Salze entstehen. Man berücksichtige also, dass neutrale und saure Phosphorsäure-Salze so wie Phosphorsäure-Salze mit nicht feuerbeständigen Basen beim Glühen zu Paraphosphorsäure- oder Metaphosphorsäure-Salzen werden oder Metaphosphorsäure(hydrat) hinterlassen, ja, dass saure Lösungen von Phosphorsäure-Salzen, wenn sie zur vollkommenen Trockne verdampft werden, einen Rückstand geben, worin sich nicht mehr Phosphorsäure-Salz, sondern saures Paraphosphorsäure-Salz befindet.

Von den Mitteln und Wegen zur Umwandlung der Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure in Phosphorsäure ist häufig genug die Rede gewesen (S. 849). Die Säuren werden, frei oder in Salzen, zu Phosphorsäure, wenn man sie, oder ihre Salze, anhaltend mit Salpetersäure oder Salzsäure digerirt, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, oder wenn man sie mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali schmilzt [1]). In letzterem Falle entsteht stets ein Salz von der Formel: $3\,RO, PO_5$. Weber [2]) hat gezeigt, dass die vollständige Umwandlung (wie sie für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure fast immer unerlässlich ist; siehe unten) in manchen Fällen nicht so leicht erfolgt, als man vorher glaubte, dass sie durch Digestion mit Säuren nur schwierig oder kaum, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nur dann vollständig zu erreichen ist, wenn das Phosphorsäure-Salz dabei von dem kohlensauren Alkali vollständig zersetzt wird, was z. B. nicht geschieht beim Kalk-, Baryt- und Strontian-Salze.

Das ausgezeichnetste, weil sehr charakteristische, höchst empfindliche, und fast unter allen Umständen anwendbare Erkennungsmittel der Phosphorsäure, ist eine durch Salpetersäure sauer gemachte Lösung von molybdänsaurem Ammon, die sogenannte Molybdänflüssigkeit [3]). Giebt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit von dieser Molybdänflüssigkeit in hinreichender Menge, so färbt sie sich gelb und es scheidet sich allmälig, rascher beim Erwärmen (nicht über 40° C.), ein citrongelber pulvriger Niederschlag aus (phosphormolybdänsaures Ammon). Man kann dem Reagens keinen Vorwurf deshalb machen, dass es beim Vorhandensein grösserer Mengen von Phosphorsäure seine Dienste versagt, wenn man es

[1]) Man nimmt zweckmässig das leicht schmelzbare Gemenge von gleichen Aequivalenten kohlensauren Kalis und kohlensauren Natrons, wie man es durch Glühen von weinsaurem Natron-Kali (Seignettsalz) erhält.

[2]) Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 137.

[3]) Zur Bereitung derselben sind zahlreiche Vorschriften gegeben. Man löst 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit und giesst diese Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man die Flüssigkeit (Siehe II, 3, S. 514 u. f.).

nicht in hinreichender Menge anwendet. Der Grund davon ist, dass der gelbe Niederschlag in Lösungen von Phosphorsäure-Salzen oder Phosphorsäure farblos löslich ist, dass er also nicht entstehen kann, so lange ein Ueberschuss von diesen Salzen, oder der Säure, in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man vermeidet diese Unsicherheit, in dem Falle, wo grössere Mengen von Phosphorsäure zugegen sein können, leicht dadurch, dass man die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise nach und nach zu der erwärmten Molybdänflüssigkeit giebt. 1 Thl. Phosphorsäure bringt etwa 30 Thle. des gelben Niederschlags hervor, eine Ursache der grossen Empfindlichkeit des Reagens.

Die Molybdänflüssigkeit ist gleich anwendbar für Lösungen von phosphorsauren Alkalien, und für durch Salpetersäure oder Salzsäure bewerkstelligte Lösungen von phosphorsauren alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyden. Sie ist also der allgemeinsten Anwendung fähig. Beim Vorhandensein von Körpern, welche desoxydirend auf Molybdänsäure wirken, muss man diese vorher durch Chlor oder Salpetersäure unschädlich machen. In sehr vielen Brunnenwassern, in dem Säureauszuge der Ackererden und der Aschen, in den Säurelösungen phosphorsäurehaltiger Mineralien lässt sich ohne weiteres durch dasselbe die Phosphorsäure nachweisen. In Säuren unlösliche Körper werden, fein zerrieben, mit etwa dem fünffachen Gewichte kohlensaurem Natron-Kalis geschmolzen, wodurch die Phosphorsäure von den alkalischen Erden Erden und Erzmetalloxyden wenigstens zum grössten Theile an das Alkali übergeht. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, oder ausgekocht, der Auszug mit Salpetersäure angesäuert und geprüft.

Ist in dem auf Phosphorsäure zu untersuchenden Körper Kieselsäure vorhanden, so geht in dem Auszug der Schmelze kieselsaures Alkali ein; man giebt denselben dann, nach dem Ansäuern, kohlensaures Ammon zu, wodurch die Kieselsäure gefällt wird. Enthält der Körper Thonerde, ohne zugleich Kieselsäure in entsprechender Menge zu enthalten, so muss man beim Schmelzen Kieselsäure zusetzen. Fresenius empfiehlt ein Gemenge von 3 Thln. kohlensaurem Natron, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure als Schmelzmittel. Es ist wohl kaum nöthig, zu sagen, dass man auch die in Säuren löslichen Körper, für die Prüfung auf Phosphorsäure, auf angegebene Weise behandeln, nämlich mit kohlensaurem Alkali schmelzen kann, um die Phosphorsäure an Alkali zu übertragen, und eine ungefärbte Flüssigkeit zu erhalten. Anstatt z. B. den Säureauszug eines Eisenerzes direct mit Molybdänflüssigkeit zu prüfen, ist es gerathener, das Erz mit dem alkalischen Gemenge zu schmelzen, aufzuschliessen. Recht dringend ermahne ich, sich in jedem Falle davon zu überzeugen, dass das Schmelzmittel, namentlich das kohlensaure Alkali, nicht Phosphorsäure enthält.

Da die Arsensäure in vieler Hinsicht der Phosphorsäure sehr gleicht, so kann es nicht auffallen, dass sie mit Molybdänflüssigkeit eine ähnliche Reaction hervorbringt, wie die Phosphorsäure. Nach Fresenius giebt sie in der Kälte niemals einen gelben Niederschlag mit dem Reagens, nur eine gelbe Färbung und überdies ist sie sehr leicht durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Auch gelöste Kieselsäure färbt das Reagens gelb, sie ist ebenfalls sehr leicht fortzuschaffen (siehe oben).

Es war Struve, welcher zuerst fand, dass die Molybdänsäure das

empfindlichste Erkennungsmittel der Phosphorsäure sei, und nach ihm haben viele Chemiker über die zweckmässigste Verwendung derselben Versuche angestellt [1]). Das Reagens ist eine der wichtigsten Errungenschaften für die analytische Chemie. Es dient begreiflich auch für Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure, denn eine Flüssigkeit, auf welche die Molybdänflüssigkeit nicht sogleich wirkt, sondern erst beim Erhitzen, muss diese Säuren enthalten. Die Säuren werden nämlich durch die Salpetersäure des Reagens allmälig in Phosphorsäure umgewandelt, und in dem Maasse, als die Umwandlung erfolgt, scheidet sich der gelbe Niederschlag aus.

Ehe man die Molybdänflüssigkeit als ein Reagens auf Phosphorsäure erkannt hatte, war das üblichste und wichtigste Reagens auf diese Säure eine salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurer Magnesia oder von Chlormagnesium [2]). In einer phosphorsäurehaltigen, durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit, bringt die Magnesiaflüssigkeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag von phosphorsausaurer Ammon-Magnesia hervor. Der Niederschlag hat ein so charakteristisches Aeussere, dass er leicht von anderen weissen Niederschlägen zu unterscheiden ist; er legt sich beim Umrühren in Strichen an die Glaswand an. Ist die Menge der vorhandenen Phosphorsäure sehr gering, so entsteht er nur allmälig; ein grosser Ueberschuss an Ammoniakflüssigkeit fördert die Entstehung.

Wie beschränkt die unmittelbare Anwendung der Magnesiaflüssigkeit ist, leuchtet ein, wenn ich nochmals hervorhebe, dass die Flüssigkeiten, in denen sie zur Anwendung kommen kann, ammoniakalisch sein müssen. Es dürfen also die Flüssigkeiten nicht schon durch Ammoniakflüssigkeit allein gefällt werden, oder es muss doch der durch Ammoniakflüssigkeit entstehende Niederschlag, auf vermehrtem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit wieder gelöst werden; es dürfen, mit anderen Worten, weder alkalische Erden, noch Erden, noch in Ammoniakflüssigkeit unlösliche Erzmetalloxyde (resp. Chloride der Erdalkalimetalle, Erdmetalle und Erzmetalle) vorhanden sein.

Man erinnere sich, dass die (sogenannten) neutralen und basischen Phosphorsäure-Salze der alkalischen Erden, der Erden und der Erzmetalloxyde in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind (nur die Salze der Alkalien sind löslich), dass dieselben auch, mit Ausnahme der Salze einiger Erzmetalloxyde (z. B. Kupferoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul), von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst werden, und dass aus den Lösungen aller Salze dieser Basen, bei Gegenwart von Phosphorsäure, durch Ammoniakflüssigkeit Phosphorsäure-Salze, oder Gemenge von diesen und Hydraten der Basen gefällt werden, je nachdem die Base für sich durch Ammoniakflüssigkeit nicht fällbar ist (alkalische Erden; Magnesia, wenn hinreichend Salmiak vorhanden) oder sie dadurch gefällt wird (Erden, die meisten Erdmetalloxyde) und sich im Ueberschusse vorfindet.

Einige Beispiele mögen das Gesagte verdeutlichen. In den Lösun-

[1]) Struve: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 299; Bd. LIV, S. 288; H. Rose, Pogg. Ann. Bd. LXXVIII, S. 217; Heidepriem: Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 511; Marchand u. Scheerer, Ebend. Bd. LVI, S. 401; Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 447. Weitere Literatur s. II, 3. S. 514 u. f. —
[2]) Darstellung siehe Seite 853 Anmerkung.

gen der gewöhnlichen Kalksalze, Barytsalze, Strontiansalze, oder der Haloidsalze von Calcium, Barium, Strontium (z. B. salpetersaurer Kalk, Chlorcalcium u. s. w.) entsteht durch Ammoniakflüssigkeit kein Niederschlag, kommt aber zugleich Phosphorsäure vor, in welchem Falle die Lösung sauer sein muss, so entsteht durch Ammoniakflüssigkeit ein Niederschlag von basisch phosphorsaurem Kalk, Baryt oder Strontian. — Aus Lösungen der gewöhnlichen Thonerdesalze und Eisenoxydsalze, oder von Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, wird durch Ammoniakflüssigkeit Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat gefällt; ist gleichzeitig Phosphorsäure vorhanden, so geht diese in den Niederschlag ein, das heisst, so ist der Niederschlag ein Gemenge von Thonerdehydrat oder Eisenoxydhydrat, mit phosphorsaurer Thonerde oder phosphorsaurem Eisenoxyd. Bei hinreichender Menge von Phosphorsäure kann der Niederschlag nur aus dem Phosphorsäure-Salze von Thonerde oder Eisenoxyd bestehen, ja, es kann sogar noch Phosphorsäure in der Flüssigkeit bleiben. — Aus einer sauren Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche Phosphorsäure enthält, fällt Ammoniakflüssigkeit phosphorsäurehaltiges Kupferoxydhydrat (Gemenge von phosphorsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat), ein Uebermaass von Ammoniakflüssigkeit löst aber den Niederschlag auf.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass bei der Untersuchung eines Körpers, welcher alkalische Erden, Erden und Erzmetalloxyde (die oben aufgeführten ausgenommen) enthält, auf Phosphorsäure, wenn zur Ermittlung der Phosphorsäure Magnesiaflüssigkeit dienen soll, so operirt werden muss, dass diese Basen vorher entfernt werden, es wäre denn, dass man dieselben auf andere Weise unschädlich machen könnte, was, wie wir später sehen werden, bisweilen der Fall ist. Die zur Entfernung einzelner dieser Basen oder ganzer Gruppen derselben, einzuschlagenden Wege sind wesentlich dieselben, welche zur genauen Scheidung für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure eingeschlagen werden müssen und werden deshalb am besten dort besprochen. Der Weg, welcher zur Auffindung der Phosphorsäure in allen Fällen ausreicht und deshalb stets betreten werden kann ist derselbe, welcher auch bei der Prüfung auf Phosphorsäure mit Molybdänflüssigkeit in manchen Fällen eingeschlagen werden muss, oder doch mit Vortheil eingeschlagen wird. Man schmilzt nämlich den Körper mit kohlensaurem Natron-Kali, oder der von Fresenius angegebenen Mischung (S. 870), laugt die Schmelze aus, neutralisirt die filtrirte Lauge mit Salzsäure, beseitigt die Kieselsäure, wenn sie vorhanden, durch kohlensaures Ammon und giebt der mit Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit von der Magnesiaflüssigkeit hinzu.

Hat man zu ermitteln, ob in einer Flüssigkeit, z. B. einem Salzsäureauszuge, neben Salzen der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyden (oder Chloride der verschiedenen Metallgruppen) Phosphorsäure vorkomme, so ist es auf folgende Weise leicht, die Phosphorsäure in einen Niederschlag zu concentriren, um diesen dann auf Phosphorsäure prüfen zu können. Man entfernt zunächst aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas diejenigen Metalle, welche dadurch aus sauren Lösungen ihrer Salze fällbar sind (Gruppe I, S. 612). Aus dem Filtrate von den Schwefelmetallen beseitigt man das absorbirte Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen; es enthält die Metalle der Gruppe II und III (a. a. O.) und zwar das Eisen als Chlorür, da Eisenchlorid durch Schwefelwasserstoff in dies

verwandelt ist. Nunmehr muss man soviel Eisenchlorid in die Flüssigkeit bringen, dass das Eisen desselben ausreicht, mit der vorhandenen Phosphorsäure basisch phosphorsaures Eisenoxyd zu bilden. Dazu ist einige Umsicht erforderlich. Drei Fälle sind denkbar: die Flüssigkeit enthält Eisen genug (als Chlorür), oder sie enthält nicht genug Eisen, oder sie enthält mehr als genug Eisen. Welcher Fall vorliegt, ist leicht zu erkennen.

Man giebt zu einer kleinen Probe der Flüssigkeit Chlorwasser, bis das Eisenchlorür in Chlorid verwandelt ist, bis sie also anfängt, nach Chlor zu riechen, und erhitzt sie, um den Ueberschuss an Chlor zu verjagen. Hierauf setzt man Ammoniakflüssigkeit hinzu. Entsteht dadurch ein mässig starker brauner Niederschlag, so ist Eisen genug vorhanden, entsteht ein weisser, oder nur bräunlicher Niederschlag, so fehlt es an Eisen, entsteht ein sehr bedeutender brauner Niederschlag, so ist zuviel Eisen vorhanden. Dass die Abstammung der Flüssigkeit und ihre Beschaffenheit vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff Fingerzeige geben, versteht sich von selbst. Ist die Flüssigkeit ein Säureauszug, oder die Säurelösung eines Eisenerzes oder eisenreichen Minerals, ist sie tief gelb gefärbt von Eisenchlorid, so wird Eisen darin sehr überwiegend sein. Ist sie fast farblos, z. B. Säureauszug aus Aschen, so fehlt es an Eisen für unsern Zweck.

Im ersten Falle (Eisen ausreichend vorhanden) wird das Eisenchlorür durch Chlorwasser in Eisenchlorid verwandelt, der Ueberschuss an Chlor durch Erwärmen verjagt. Hierauf neutralisirt man die Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Natron so weit, als es angeht, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, mischt ihr eine Lösung von essigsaurem Natron hinzu und erhitzt sie zum Sieden. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der alle Phosphorsäure enthält, welche in der Flüssigkeit vorhanden war; er ist Eisenoxydhydrat, und eventuell Thonerdehydrat, gemengt mit phosphorsaurem Eisenoxyd und eventuell phosphorsaurer Thonerde [1]). Man filtrirt die Flüssigkeit siedend heiss von dem Niederschlage ab und süsst diesen sogleich und vollständig mit heissem Wasser aus, dem etwas essigsaures Ammon zugegeben ist.

Die Operation gründet sich darauf, dass möglichst neutrale und verdünnte Lösungen von essigsaurem Eisenoxyd und essigsaurer Thonerde (überhaupt der Salze der Basen: R_2O_3) durch Erhitzen so zerlegt werden, dass sich Oxydhydrat ausscheidet und dass das sich ausscheidende Oxydhydrat die Phosphorsäure mitnimmt, natürlich als phosphorsaures Oxyd. Die Ausscheidung ist die Folge der basischen Wirkung des Wassers, das Wasser deplacirt die schwachen Basen R_2O_3, entzieht diesen die Essigsäure, bildet mit dieser Essigsäurehydrat (essigsaures Wasserstoffoxyd). Die Essigsäure-Salze der Basen RO, z. B. von Manganoxydul, Kalk, Magnesia, werden nicht zerlegt, bleiben in der Flüssigkeit. Unerlässlich zum Gelingen der Operation ist hinreichende Verdünnung der Flüssigkeit; in dieser Hinsicht fehlen gewöhnlich Anfänger. Der Niederschlag muss sich rasch von der Flüssigkeit trennen, wenn das Sieden aufhört.

Im zweiten Falle (Eisen nicht hinreichend vorhanden) giebt man der

[1]) Der Niederschlag kann auch Chromoxydhydrat enthalten.

Flüssigkeit, nachdem in ihr das Eisenchlorür in Chlorid übergeführt ist, noch Eisenchloridlösung hinzu, so dass durch Ammoniak ein brauner Niederschlag entsteht, dann operirt man genau wie im vorigen Falle. Zum zweiten Falle gehört begreiflich auch der Fall, wo es in der Flüssigkeit an Eisen ganz fehlt, wo die saure Lösung oder der saure Auszug farblos ist, wegen gänzlichen Mangels an Eisenchlorid. Man beachte, dass zuviel Eisenchloridlösung stets nachtheilig ist, weil es unnütz die Menge des Niederschlags vermehrt; einige Tropfen werden oft ausreichen.

Im dritten Falle (Eisen mehr als genug vorhanden) verwandelt man in der Flüssigkeit nur einen entsprechenden Antheil des Eisenchlorürs durch Chlorwasser in Eisenchlorid und operirt dann weiter wie angegeben. In dem Filtrate vom phosphorsäurehaltigen Eisenoxydhydrate und Thonerdehydrate ist dann begreiflich, neben Essigsäure-Salzen von Manganoxydul, Kalk und Magnesia, auch essigsaures Eisenoxydul enthalten, da dies Salz durch Kochen ebenfalls nicht zersetzt wird.

Wie verfahren wird, wenn in der auf Phosphorsäure zu untersuchenden Flüssigkeit Metalle der Gruppe I fehlen, wenn also die Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterbleibt — beiläufig der häufigste Fall bei den Untersuchungen auf Phosphorsäure — bedarf nach dem Mitgetheilten kaum der Erläuterung. Ist Eisenchlorid in passender Menge vorhanden, so neutralisirt man ohne weiteres mit kohlensaurem Natron, bis eben der Niederschlag bleiben will, dann setzt man essigsaures Natron zu, kocht u. s. w. Fehlt es an Eisenchlorid, so giebt man eine Eisenchloridlösung in passender Menge hinzu, ehe man neutralisirt. Ist Eisenchlorid in grossem Ueberschusse vorhanden, so verwandelt man einen Theil davon in Eisenchlorür, was nach Fresenius am bequemsten durch schwefligsaures Natron geschieht. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, entfernt sie dann von der Lampe und setzt ihr von einer Lösung des Schwefligsäure-Salzes so lange hinzu, bis kohlensaures Natron beim Neutralisiren einen fast weissen Niederschlag hervorbringt, kocht bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft die freie Säure möglichst mit kohlensaurem Natron ab, setzt etwas Chlorwasser, dann essigsaures Natron hinzu und kocht. Sollte der Niederschlag, welcher beim Kochen entsteht, noch weiss sein, so fügt man noch soviel Chlorwasser hinzu, dass er braun wird.

Um nun zu ermitteln, ob der auf angegebene Weise durch Kochen entstandene Niederschlag Phosphorsäure enthält oder nicht, wird derselbe so behandelt, wie es oben S. 872 beschrieben ist. Man mengt denselben, getrocknet oder feucht, innig mit kohlensaurem Natron-Kali und Kieselsäure und schmilzt ihn damit. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, der Auszug mit Salzsäure angesäuert, aus demselben durch kohlensaures Ammon die Kieselsäure gefällt, das Filtrat vom Ueberschusse des kohlensauren Ammons durch Erhitzen befreit, hierauf mit Salzsäure angesäuert, nach dem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit in reichlicher Menge versetzt (es muss vollkommen klar bleiben) und schliesslich mit der Magnesiaflüssigkeit geprüft. Es ist wohl überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass die von der Kieselsäure befreite Flüssigkeit, angesäuert mit Salzsäure, auch mit Molybdänflüssigkeit geprüft werden kann. Für die Prüfung mit dieser ist es sogar überflüssig, Kieselsäure in die Flüssigkeit zu bringen. Man schmilzt den Niederschlag mit kohlensaurem Alkali,

oder kocht ihn (ungetrocknet) mit Natronlauge aus; der Auszug der Schmelze, das Filtrat, angesäuert, ist ohne weiteres zur Prüfung geeignet, weil ein etwaiger Gehalt an Thonerde nicht schadet. Dass die Kieselsäure beim Schmelzen wegbleibt, wenn erweislich keine Thonerde vorhanden, leuchtet ein.

Als bei dem Schwefelwasserstoffe von der Anwendung desselben zur Scheidung der Metalle die Rede war, ist gesagt worden, dass man nach Fällung der Gruppe I stets zu untersuchen habe, ob in dem Filtrate Phosphorsäure enthalten sei (die Untersuchung geschieht leicht durch Molybdänflüssigkeit), weil, wenn Phosphorsäure vorkomme, in den durch Schwefelammonium entstehenden Niederschlag, neben den Metallen der Gruppe II, auch Erdalkalimetalle, also Metalle der Gruppe III, als Phosphorsäure-Salze eingingen, und dass man aus diesem Grunde die Phosphorsäure entferne (Seite 612, Anmerkung 2). Die Entfernung der Phosphorsäure geschieht nun ebenfalls auf die beschriebene Weise, dass man sie nämlich an Eisenoxyd und eventuell Thonerde überträgt. Man verwandelt das in der zu untersuchenden Flüssigkeit nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff entstandene Eisenchlorür durch Chlor oder auf andere Weise (Erhitzen mit Salpetersäure) in Eisenchlorid, stumpft die Säure dann möglichst mit kohlensaurem Natron ab, setzt essigsaures Natron hinzu und kocht. Sollte der entstehende Niederschlag weiss sein, so setzt man noch Eisenchloridlösung hinzu, bis er braun erscheint. Auch wenn, wegen gänzlichen Mangels an Eisen und Thonerde in der Flüssigkeit, gar kein Niederschlag entsteht, giebt man nach und nach Eisenchloridlösung hinzu. Ob Eisen in der Flüssigkeit vorhanden war, also aus der Flüssigkeit in den Niederschlag gelangt, ist leicht vorher durch ein Reagens auf Eisen, z. B. durch Blutlaugensalz, zu erkennen, ob der Niederschlag Thonerde enthält, wird auf folgende Weise ermittelt. Man vertheilt den durch Kochen der Flüssigkeit, nach Zusatz von essigsaurem Natron entstandenen Niederschlag, nachdem er sorgfältigst ausgewaschen ist, recht gleichmässig in Natronlauge, ihn in dieser zerrührend, und kocht ihn dann anhaltend in der Lauge. Thonerdehydrat und phosphorsaure Thonerde werden gelöst, Eisenoxydhydrat, etwas Phosphorsäure zurückhaltend, bleibt ungelöst. Giebt die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, auf Zusatz von Salmiaklösung einen weissen Niederschlag, der durchscheinend gelatinös ist, so enthielt dieselbe Thonerde resp. zugleich phosphorsaure Thonerde. Durch Zugeben von Salmiak zu der alkalischen Flüssigkeit entsteht nämlich Chlornatrium und kommt Ammoniak für das Natron in die Flüssigkeit, in der ammoniakalischen Flüssigkeit sind aber phosphorsaure Thonerde und Thonerdehydrat unlöslich. Da es überhaupt am besten ist, Eisenoxyd und Thonerde, überhaupt die Basen R_2O_3, auf diese Weise von Manganoxydul, Kalk, Magnesia, überhaupt den Basen RO, zu scheiden, so kann man auch die Prüfung auf Phosphorsäure vorher unterlassen. Man löst dann den durch Salmiak entstandenen weissen Niederschlag in Salzsäure oder Salpetersäure und prüft die Lösung mit Molybdänflüssigkeit, um zu erfahren, ob er Thonerdehydrat ist, oder zugleich Phosphorsäure enthält. Die von dem Eisenoxyde, der Thonerde, überhaupt den Basen R_2O_3 befreite Flüssigkeit wird durch Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht und aus ihr werden nun durch Schwefelammonium die übrigen Metalle der Gruppe

II gefällt. Metalle der Gruppe III können nunmehr in den Niederschlag nicht eingehen, weil eben die Phosphorsäure fehlt.

Es ist kaum nöthig, ein Wort über die Anwendung des früher als Erkennungsmittel der Phosphorsäure dienenden salpetersauren Silberoxyds zu reden. In einer Lösung, welche phosphorsaures Alkali enthält, bringt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den bei der Phosphorsäure oft erwähnten gelben Niederschlag von basisch phosphorsaurem Silberoxyd hervor. Sehr empfindlich ist das Reagens nicht, namentlich bei Vorhandensein von Ammonsalzen in der Lösung. Ist die Lösung sauer, so kommt der Niederschlag erst bei vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit hervor; ein Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit löst ihn aber. Ist die Menge der vorhandenen Säure bedeutend, so verjagt man sie, wenn sie verdampfbar ist, vorher zum grössten Theile durch Abdampfen, damit beim Neutralisiren nicht zuviel Ammonsalz entstehen kann. Ist die Lösung alkalisch, so neutralisirt man dieselbe, vor der Prüfung, mit Salpetersäure. Dies muss besonders auch dann geschehen, wenn die alkalische Reaction von kohlensaurem Alkali herrührt, weil sonst kohlensaures Silberoxyd niederfällt, das Aehnlichkeit hat mit phosphorsaurem Silberoxyd.

Auch in der Salpetersäure-Lösung mancher in Wasser unlöslichen Phosphorsäure-Salze, so des Kalksalzes und Magnesiasalzes, lässt sich mittelst salpetersauren Silberoxyds die Phosphorsäure erkennen, wenn man, nach Zusatz der Silberlösung, die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Löst man z. B. gebrannte Knochen, oder den in kaltem Wasser unlöslichen Theil mancher Aschen, in verdünnter Salpetersäure, giebt man zu der filtrirten Lösung Silberlösung und fügt man dann, nach und nach, Ammoniakflüssigkeit hinzu, so entsteht, wenn man dem Neutralisationspunkt nahe kommt, der gelbe Silberniederschlag; fährt man nunmehr aber fort, Ammoniakflüssigkeit hinzuzusetzen, so verschwindet derselbe und es erscheint der weisse Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammon-Magnesia.

In der Salpetersäurelösung der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure-Salze der Erden und Erzmetalloxyde, oder was dasselbe, der Lösungen, welche neben Phosphorsäure Erdsalze und Erzmetalloxydsalze enthalten, ist salpetersaures Silberoxyd als Reagens auf die Phosphorsäure nicht anwendbar, weil nach Zusatz desselben beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit phosphorsaure Erden und Metalloxyde niederfallen, nicht gelbes phosphorsaures Silberoxyd gefällt wird. Man muss dieselben mit kohlensaurem Natron-Kali, eventuell unter Zusatz von Kieselsäure, schmelzen, um eine Lösung von phosphorsaurem Alkali zu erhalten, in welcher, nachdem sie mit Salpetersäure neutralisirt und eventuell von der Kieselsäure befreit ist, durch Silberlösung der gelbe Niederschlag hervorgebracht wird. Auch für die Phosphorsäure-Salze der alkalischen Erden ist dieser Weg brauchbar.

Kommen in einer Flüssigkeit, welche durch Silberlösung auf Phosphorsäure geprüft werden soll, Salzsäure oder Chloride vor (überhaupt Halogene), so bringt begreiflich in derselben die Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber hervor. Man muss dann zu der, mit Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit soviel Silberlösung geben, dass alles Chlor gefällt wird, sie dann filtriren, noch etwas Silberlösung zufügen

und nun mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiren, wo dann der gelbe Niederschlag entsteht. Diese Wirkung der Silberlösung auf Chloride beschränkt die Anwendung derselben sehr; in Salzsäure-Auszügen oder Lösungen ist sie deshalb gar nicht brauchbar, man hätte eine ausserordentliche Menge derselben nöthig, um das Chlor zu entfernen. Hat sich eine irgend erhebliche Menge Chlorsilber ausgeschieden, so ist es erforderlich, das Filtrat von demselben einzudampfen, um die grosse Menge von Salpetersäure zu beseitigen. Es würde sonst beim Neutralisiren mit Ammoniak soviel Ammonsalz entstehen, dass der Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd gar nicht zum Vorschein käme.

Wenn in einer Flüssigkeit, die chlorfrei ist, bei der Prüfung auf Phosphorsäure mit Silberlösung, ein weisser, in Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag entsteht, oder gar kein Niederschlag, diese Flüssigkeit aber, nachdem sie mit Salpetersäure gekocht worden, beim Neutralisiren den gelben Niederschlag liefert, so enthält sie begreiflich Paraphosphorsäure oder Metaphosphorsäure.

Ich gehe nun zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure. Ohngeachtet die Molybdänflüssigkeit als Fällungsmittel der Phosphorsäure der allgemeinsten Anwendung fähig ist, wird sie doch zur quantitativen Bestimmung der Säure nur in seltenen Fällen benutzt. Die Gründe dafür sind die folgenden. Der durch die Molybdänflüssigkeit entstehende gelbe Niederschlag enthält, wie oben angedeutet (S. 870), nur wenig, nur etwa 3 Procent Phosphorsäure; man kann daher von phosphorsäurereichen Substanzen nur sehr wenig zur Untersuchung nehmen, es müsste sonst eine sehr bedeutende Menge des Fällungsmittels angewandt werden. Sind aber ausser der Phosphorsäure noch andere Körper, z. B. verschiedene Basen, quantitativ zu bestimmen, so ist die Verwendung so kleiner Mengen Substanz unzulässig. Hieraus ergiebt sich schon, in welchen Fällen der Gebrauch der Molybdänflüssigkeit passend erscheint, dann nämlich, wenn kleine Mengen von Phosphorsäure neben grossen Mengen anderer Körper vorkommen. Aus dem Gewichte des durch die Molybdänflüssigkeit gefällten gelben Niederschlags kann ferner die Menge der Phosphorsäure nicht mit Sicherheit berechnet werden, man muss den auf dem Filter gesammelten Niederschlag in Ammoniakflüssigkeit lösen (was auf dem Filter selbst geschehen kann) und die ammoniakalische Lösung dann mit Magnesiaflüssigkeit fällen (siehe unten). Endlich kommt in Betracht, dass das Einbringen von Molybdän in eine zu untersuchende Flüssigkeit bisweilen lästig ist, wenn es sich um gleichzeitige Bestimmung anderer Körper handelt.

Das zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure am allgemeinsten benutzte Fällungsmittel ist die Magnesiaflüssigkeit. Sie fällt den charakteristischen, krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($2\,MgO.AmO, PO_5 + 12\,aq.$). Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser (Wasser, vermischt mit Ammoniakflüssigkeit) ausgesüsst, worin er weit weniger löslich ist, als in reinem Wasser, dann getrocknet und geglüht. Es hinterbleibt paraphosphorsaure Magnesia ($2\,MgO, PO_5$), aus deren Gewichte die Menge der Phosphorsäure berechnet wird. 100 des Glührückstandes entsprechen 64 wasserfreier Phosphorsäure (genau 63,96). Der Glührückstand ist mei-

stens nicht vollkommen weiss, sondern etwas grau, was nicht schadet; man kann ihn indess mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure befeuchten und nochmals glühen, wodurch er weisser wird.

Begreiflich ist die Magnesiaflüssigkeit als Fällungsmittel zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure nur unter denselben sehr beschränkten Umständen unmittelbar anwendbar, unter denen sie zur qualitativen Bestimmung, zur Auffindung, zur Erkennung der Säure, unmittelbar brauchbar ist. Es dürfen nämlich in der zu fällenden Flüssigkeit, mit einigen Ausnahmen, nur Salze der Alkalimetalle vorhanden sein, nicht Salze von Erdalkalimetallen, von Erdmetallen, und der meisten Erzmetalle. Ebenso begreiflich ist es, dass alle die Mittel und Wege, welche beim Vorhandensein der störenden Metalle (resp. Basen), eingeschlagen werden müssen, um eine zur Prüfung auf Phosphorsäure mit Magnesiaflüssigkeit geeignete Flüssigkeit zu erhalten, auch in unserem Falle eingeschlagen werden können, nur muss natürlich die Phosphorsäure vollständig in die Flüssigkeit kommen, und unerlässlich ist es auch, dass eventuell vollständige Umwandlung der Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure in Phosphorsäure stattgefunden hat (Seite 869). Wenn aber die qualitative Untersuchung die Abwesenheit der einen oder andern dieser störenden Metalle, oder ganzer Gruppen derselben, dargethan hat, oder wenn die Phosphorsäure in reinen Phosphorsäure-Salzen quantitativ zu bestimmen ist, so führen häufig andere Wege bequemer zum Ziele und so, dass dadurch die quantitative Bestimmung der Metalle, resp. Basen, nicht beeinträchtigt wird.

Es lassen sich für unseren Zweck, für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und Scheidung derselben von den Metallen, die Metalle in folgende Classen bringen.

1. Metalle, in deren Salzlösungen (oder Lösungen ihrer Säuren), wie gewöhnlich, so auch bei Gegenwart von Phosphorsäure, durch Schwefelwasserstoff eine Fällung von Schwefelmetall entsteht (z. B. Blei, Silber, Cadmium, Kupfer, Arsen u. s. w., Gruppe I, S. 612). — Ammoniakflüssigkeit fällt aus den Salzlösungen dieser Metalle, wenn Phosphorsäure vorhanden ist, phosphorsaure Metalloxyde, oder Gemenge von diesen und Oxydhydraten. Die in Kupfersalzlösungen entstandene Fällung wird durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit gelöst.

2. Metalle, aus deren Salzlösungen wie gewöhnlich, so auch bei Gegenwart von Phosphorsäure, durch Schwefelammonium Schwefelmetalle gefällt werden (z. B. Eisenoxyde, Manganoxydul, Nickeloxydul u. s. w. Gruppe II, erste Abtheilung, a. a. O.). — Ammoniakflüssigkeit fällt aus den Lösungen beim Vorhandensein von Phosphorsäure, phosphorsaure Metalloxyde oder Gemenge von diesen und Oxydhydraten. Einige dieser Niederschläge werden von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gelöst (Nickel, Kobalt, Zink).

3. Metalle, aus deren Salzlösungen bei Abwesenheit von Phosphorsäure durch Schwefelammonium nicht Schwefelmetalle, sondern, wie durch Ammoniakflüssigkeit, Oxydhydrate gefällt werden, bei Gegenwart von Phosphorsäure phosphorsaure Metalloxyde, oder Gemenge von diesen und Oxydhydraten. Alle diese Metalle sind solche, welche Oxyde von der Formel: R_2O_3 geben (z. B. Aluminium, überhaupt Erdmetalle, deren Oxyde nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt sind, Chrom, Uran, Gruppe II, zweite Abtheilung, a. a. O.). Die Niederschläge von Thonerdehydrat und

Chromoxydhydrat lösen sich in Natronlauge, auch wenn sie phosphorsäurehaltig. Das Eisen schliesst sich dadurch an diese Gruppe an, dass es ebenfalls ein Oxyd von der Formel: R_2O_3 bildet.

4. Metalle, deren Salzlösungen bei Abwesenheit von Phosphorsäure durch Schwefelammonium und Ammoniakflüssigkeit keine Fällung erleiden, bei Gegenwart von Phosphorsäure aber durch beide als Phosphorsäure-Salze gefällt werden (Erdalkalimetalle; das Magnesium, wenn hinreichend Salmiak vorhanden; Gruppe III, zweite Abtheilung; a. a. O.).

5. Metalle, in deren Salzlösungen, wie immer, so auch beim Vorhandensein von Phosphorsäure, weder durch Schwefelammonium, noch durch Ammoniakflüssigkeit, eine Fällung entsteht (die Alkalimetalle; Gruppe III, erste Abtheilung; a. a. O.).

Man erkennt, dass es keine Schwierigkeit macht, die Phosphorsäure neben Metallen der ersten, zweiten und fünften Classe quantitativ zu bestimmen. Auch die Bestimmung derselben neben Metallen der vierten Classe ist nicht schwierig, nur die Bestimmung derselben neben Metallen der dritten Classe bietet Schwierigkeiten, oder ist doch mühsamer.

Kommt Phosphorsäure neben Metallen der ersten Classe vor, so leitet man durch die Lösung (welche von Salzsäure oder Salpetersäure sauer ist) Schwefelwasserstoffgas, bis zur vollständigen Abscheidung dieser Metalle als Schwefelmetalle. Aus dem Filtrate von den Schwefelmetallen verjagt man das absorbirte Schwefelwasserstoffgas, durch Erwärmen oder auf andere Weise (z. B. durch Chlor), macht es mit Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und fällt daraus die Phosphorsäure mit Magnesiaflüssigkeit. Die Bestimmung der Metalle in den erhaltenen Schwefelmetallen ist die gewöhnliche (siehe die betreffenden Metalle).

Befindet sich in einer sauren Lösung die Phosphorsäure neben Metallen der zweiten Classe, so macht man die Lösung ammoniakalisch (es entsteht meist ein Niederschlag, was nicht schadet), dann giebt man Schwefelammonium in hinreichender Menge zu, nämlich bis sie danach riecht und über dem Niederschlage gelblich erscheint. Alle Metalle sind dann in Schwefelmetalle verwandelt, die Phosphorsäure ist als phosphorsaures Ammon in Lösung. Man filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle sehr sorgfältig aus, mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium beigemischt ist. Das Filtrat erhitzt man, zur Beseitigung des Ammoniaks und Schwefelammoniums, wobei man es schliesslich mit Salzsäure ansäuert, um sicher alles Schwefelammonium zu zersetzen, macht es hierauf stark ammoniakalisch, filtrirt es, wenn es von Schwefel trübe, und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit. Die Schwefelmetalle werden wie gewöhnlich weiter behandelt.

Enthält eine Flüssigkeit neben Phosphorsäure Metalle der fünften Classe, also nur Alkalimetalle, ist sie z. B. eine Lösung von phosphorsauren Alkalien, so macht man sie ohne weiteres durch Ammoniakflüssigkeit ammoniakalisch, dann fällt man mit Magnesiaflüssigkeit [1]). Sollen in dem Filtrate die Alkalimetalle (Kalium, Natrium) quantitativ bestimmt werden, so muss man die durch Magnesiaflüssigkeit hineingebrachte Magnesia beseitigen. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, erhitzt den Rück-

[1]) Schulze hat das Verfahren modificirt. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 440.

stand bis zur Entfernung des Salmiaks und behandelt den Rückstand, wie es II, 2, S. 456 angegeben ist, z. B. mit Quecksilberoxyd, oder auf eine der anderen Weisen.

Sind neben Phosphorsäure nur Metalle der vierten Classe, also Erdalkalimetalle, vorhanden, so ist der einzuschlagende Weg ein verschiedener, je nachdem das eine oder andere dieser Metalle vorkommt. Aus einer Lösung, welche neben Phosphorsäure Barium und Strontium enthält, entfernt man diese durch Schwefelsäure (siehe Bestimmung des Bariums und Strontiums). Das vom schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Strontian abgelaufene Filtrat wird dann ammoniakalisch gemacht und mit Magnesiaflüssigkeit gefällt. — Befindet sich Calcium neben der Phosphorsäure in der Flüssigkeit, so neutralisirt man diese, so weit es ohne Fällung angeht, mit Ammoniakflüssigkeit und giebt ihr dann eine Lösung von oxalsaurem Kali in reichlicher Menge hinzu. Alles Calcium wird bei längerem Stehen der Flüssigkeit an einem temperirten Orte, als oxalsaurer Kalk gefällt. Aus dem Filtrate von diesem fällt man die Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit. Die reichliche Anwendung von oxalsaurem Kali bezweckt, an die Stelle der vorhandenen stärkeren Säure (Salzsäure, Salpetersäure) durch Umsetzung die schwächere Oxalsäure zu bringen, welche weniger lösend auf oxalsauren Kalk wirkt. Für denselben Zweck giebt man auch wohl noch essigsaures Natron zu. — Ist Magnesium neben Phosphorsäure vorhanden, so entsteht in der Flüssigkeit ohne weiteres auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit der Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. In dem Filtrate von dieser ist noch Phosphorsäure enthalten, wenn es an Magnesium fehlte; man muss diese Phosphorsäure dann noch durch Magnesiaflüssigkeit fällen.

Enthält eine Flüssigkeit Metalle der dritten Classe neben Phosphorsäure, also Aluminium (Erdmetalle, deren Oxyde die Formel: R_2O_3 haben), Chrom oder Uran, so ist, wie oben gesagt, die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure schwieriger oder doch mühsamer. Von den Metallen dieser Classe verdient hier zunächst nur das Aluminium Beachtung, da nur dessen Verbindungen allgemeiner verbreitet vorkommen, Chrom und besonders Uran sehr selten sind.

Ist in einer Flüssigkeit phosphorsaure Thonerde, oder Phosphorsäure neben Aluminiumsalz vorhanden, so giebt man zu derselben soviel einer Lösung von Weinsäure, dass kein Niederschlag entsteht, wenn man sie mit Ammoniakflüssigkeit ammoniakalisch macht; dann, nachdem dies geschehen, fällt man die Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit. Die Weinsäure verhindert, dass durch Ammoniakflüssigkeit phosphorsaure Thonerde gefällt wird, wie sie das Gefälltwerden von Thonerdehydrat aus Aluminiumsalzen verhindert, sie hindert aber nicht das Gefälltwerden der Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit.

Soll das Verfahren ein befriedigendes Resultat geben, so muss das Folgende beachtet werden. Die mit Weinsäure zu versetzende Flüssigkeit darf von der als Lösungsmittel dienenden Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) nicht zuviel enthalten, nicht viel mehr, als nöthig ist; es entsteht sonst beim Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit zuviel Ammonsalz, das die Fällung der phosphorsauren Ammon-Magnesia unvollständig macht. Eventuell muss man also grossen Ueberschuss an Säure durch Verdampfen entfernen. Die Weinsäure muss in reichlicher Menge

angewandt werden und nachdem dieselbe zugegeben ist, muss man die Flüssigkeit sehr stark ammoniakalisch machen. Bei der Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit ist von dieser nicht viel mehr anzuwenden, als erfordert wird. Nach der Fällung der Phosphorsäure lässt man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, sammelt hierauf den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit ammoniakalischem Wasser aus. Bisweilen scheidet sich neben phosphorsaurer Ammon-Magnesia weinsaure Magnesia körnig krystallinisch aus. Zeigt der Niederschlag diese körnige Beschaffenheit, so löst man ihn, auf dem Filter, in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser, spühlt das Filter sorgfältig nach, giebt zu der abgelaufenen Lösung ein Paar Tropfen Magnesiaflüssigkeit, und macht sie stark ammoniakalisch; es fällt nunmehr reine phosphorsaure Ammon-Magnesia nieder. Einige Chemiker behandeln den zuerst entstandenen Niederschlag stets auf diese Weise, das heisst, lösen ihn wieder und fällen ihn zum zweiten Male. Zu grosse Concentration der Flüssigkeit trägt zur Ausscheidung der weinsauren Magnesia sehr bei, man vermeide sie also [1]). Nach Schulze wird aus einer Weinsäure enthaltenden Flüssigkeit die Phosphorsäure vollständiger und sicherer gefällt, wenn man gebrannte Magnesia zugiebt, soviel, dass davon beim Erwärmen der Flüssigkeit ungelöst bleibt. Der Niederschlag muss dann natürlich wieder gelöst und gefällt werden.

Da das Eisen, wie das Aluminium, ein Oxyd von der Formel: R_2O_3 bildet, das bei Gegenwart von Weinsäure ebenfalls nicht durch Ammoniakflüssigkeit gefällt wird, so gilt das, was eben für die Bestimmung der Phosphorsäure beim Vorhandensein von Aluminium gesagt ist, auch für die Bestimmung der Phosphorsäure bei Vorhandensein von Eisen. Man erkennt in diesem Falle sehr gut, ob der Flüssigkeit die erforderlich grosse Menge von Weinsäure zugegeben wurde; diese muss beim Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit hellgelb werden. Wird sie dunkel, braunroth, so entsteht nicht allein der Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia weit langsamer, sondern der Niederschlag ist gelblich oder bräunlich, und muss dann in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und nochmals gefällt werden.

Soll neben der Phosphorsäure auch die Thonerde bestimmt werden (event. das Eisenoxyd), so wird das von der phosphorsauren Ammon-Magnesia (natürlich dem ersten Niederschlage) abgegangene Filtrat, unter Zusatz von soviel kohlensaurem Natron, dass dadurch der vorhandene Salmiak zersetzt wird, und Zugeben von etwas salpetersaurem Kali, zur Trockne verdampft und die trockne Salzmasse im Platintiegel geglüht, bis die Weinsäure zerstört ist. Den Rückstand digerirt man mit Salzsäure und scheidet dann in der entstehenden Lösung das Aluminium von dem Magnesium auf übliche Weise.

Ein anderer Weg zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure neben Aluminiumsalzen oder in der phosphorsauren Thonerde, ist der folgende. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Natron so weit, als es angeht, ohne dass ein bleibender

[1]) Warrington giebt an, dass Citronsäure der Weinsäure vorzuziehen sei, weil dann eine Ausscheidung von citronsaurer Magnesia nicht stattfinde. In meinem Laboratorium hält man nichts von der Citronsäure.

Niederschlag entsteht, vermischt sie dann mit einer Lösung von essigsaurem Natron und erhitzt sie, hinreichend verdünnt, zum Sieden. Es scheidet sich phosphorsaure Thonerde, oder ein Gemenge von dieser und Thonerdehydrat aus [1]). Wenn die Ausscheidung erfolgt ist, neutralisirt man die von Essigsäure jetzt stark saure Flüssigkeit nochmals mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Natron, bis sie nur noch schwach sauer reagirt, und erhitzt sie abermals zum Sieden. Alle Thonerde, die in der sauren Flüssigkeit gelöst geblieben war, wird dann abgeschieden. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit heissem Wasser, dem etwas essigsaures Ammon oder essigsaures Natron zugesetzt ist, sorgfältig aus. Man mengt ihn dann, feucht oder trocken, innig mit etwa dem vierfachen Gewichte (für den trocknen Zustand) eines Gemisches von 6 Thln. kohlensaurem Natron-Kali und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Thln. Kieselsäure und glüht das Gemenge stark im Platintiegel. Die gesinterte oder geschmolzene Masse digerirt man mit Wasser; es bleibt kieselsaures Thonerde-Alkali ungelöst, phosphorsaures Alkali, kieselsaures Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali gehen in Lösung. Man neutralisirt die Lösung vorsichtig (wegen des Aufbrausens) mit Salzsäure, und setzt kohlensaures Ammon zu, um die Kieselsäure abzuscheiden (S. 874)[2]). Aus dem Filtrate fällt man die Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit. Um die Thonerde zu bestimmen, wird das kieselsaure Thonerde-Alkali durch Digestion mit Salzsäure zerlegt, die Kieselsäure geschieden u. s. w.

Auch das vorstehende Verfahren der Bestimmung der Phosphorsäure beim Vorhandensein von Aluminiumsalzen, oder in der phosphorsauren Thonerde, ist gleich anwendbar, wenn Eisensalze die Phosphorsäure begleiten oder, was dasselbe, für phosphorsaures Eisenoxyd. Es kann dann aber dadurch vereinfacht werden, dass man dem Schmelzmittel keine Kieselsäure zusetzt, weil diese nur den Zweck hat, die Thonerde in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich zu machen, das Eingehen von Thonerde in den Wasserauszug zu verhindern. Sie bleibt, wie gesagt, als kieselsaures Thonerde-Alkali ungelöst, das Eisenoxyd bleibt ungelöst, wenn auch kein kieselsaures Alkali vorhanden ist. Dass es bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisen und Aluminium anwendbar ist, versteht sich von selbst, aber es ist vielleicht nicht überflüssig zu sagen, dass es überhaupt sehr allgemeiner Anwendung fähig ist. Es kann für sehr viele, nur in Säuren lösliche Phosphorsäure-Salze und, solche Salze enthaltende Substanzen angewendet werden (S. 872).

Wie Weinsäure das Gefälltwerden des Eisenoxyds und der Thonerde durch Ammoniakflüssigkeit aus Eisensalzen und Aluminiumsalzen verhindert, mögen diese von Phosphorsäure begleitet sein oder nicht, so hin-

[1]) Man kann allerdings die Flüssigkeit ohne weiteres, das heisst ohne essigsaures Natron zuzusetzen, mit Ammoniakflüssigkeit fällen, um diesen Niederschlag zu erhalten, muss dann aber Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit vermeiden, weil dieser dem Niederschlage etwas Phosphorsäure entzieht.

[2]) Es wird auch vorgeschrieben, die mit Salzsäure angesäuerte Lösung zur Trockne zu verdampfen, schliesslich im Wasserbade, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, die trockene Masse mit Wasser und etwas Salzsäure zu befeuchten, dann mit Wasser zu erhitzen und die Flüssigkeit von der Kieselsäure abzufiltriren. Aber die eingetrocknete Masse enthält nicht Phosphorsäure-Salz, sondern Paraphosphorsäure-Salz, dessen Umwandlung in Phosphorsäure-Salz, durch Digestion mit Säure nicht vollständig erfolgt.

dert sie auch das Gefälltwerden des Chromoxyds. Aber es ist dazu eine sehr bedeutende Menge von Weinsäure erforderlich, so dass der, auf dies Verhalten sich basirende Weg zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure, bei Gegenwart von Chrom nicht wohl eingeschlagen werden kann. Man fällt daher aus der vorliegenden Flüssigkeit das phosphorsaure Chromoxyd, oder das Gemenge von diesem und Chromoxydhydrat, und zwar am besten durch Erhitzen der mit essigsaurem Natron vermischten Flüssigkeit, und schmilzt den Niederschlag mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron-Kali und Salpeter. Die Schmelze enthält dann phosphorsaures Alkali und chromsaures Alkali, und ist von letzterem gelb. Aus der Lösung der Schmelze fällt man, nachdem sie mit Salzsäure neutralisirt und hierauf stark ammoniakalisch gemacht worden, durch Magnesiaflüssigkeit die Phosphorsäure. Das chromsaure Alkali bleibt in der Flüssigkeit, diese kann deshalb zur Bestimmung des Chroms verwandt werden.

Ueber die Scheidung der Phosphorsäure vom Uranoxyd siehe phosphorsaures Uranoxyd (II, 3, S. 98).

Es ist nun noch zu besprechen, wie zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure verfahren wird, wenn Metalle der verschiedenen obigen Classen zugleich neben ihr vorkommen. Mit Berücksichtigung von dem, was über die Bestimmung der Phosphorsäure im Vorigen gesagt ist, wenn dieselbe von Metallen der einzelnen Classen begleitet wird, ist die Sache bald zu erledigen.

Denken wir uns den complicirtesten Fall, es seien Metalle aller Classen vorhanden.

Die auf geeignete Weise bereitete Salzsäurelösung wird mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, um die Metalle der ersten Classe zu beseitigen. In dem Niederschlage werden die einzelnen Metalle bestimmt.

Das weitere Verfahren ist nun davon abhängig, in welchem Verhältnisse die Phosphorsäure zu dem Eisen und Aluminium in der Flüssigkeit, dem Filtrate von den Schwefelmetallen, steht. Angenommen, die Phosphorsäure sei überwiegend, es sei mehr davon vorhanden, als erforderlich ist, mit dem Oxyde des Eisens und des Aluminiums phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde zu bilden. Man verwandelt das Eisenchlorür durch Chlor in Eisenchlorid (S. 873), neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit, so weit es angeht, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt essigsaures Natron hinzu und erhitzt zum Sieden. Alles Eisen und Aluminium scheidet sich als phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde aus, besonders wenn man nach dem Erhitzen noch etwas neutralisirt. Der Niederschlag ist weiss. In dem Niederschlage werden die Phosphorsäure, das Eisenoxyd und die Thonerde bestimmt, wie oben angegeben (z. B. durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali und Kieselsäure u. s. w). Zu dem, von dem phosphorsauren Eisenoxyd und der phosphorsauren Thonerde abgegangenen Filtrate giebt man nun noch soviel Eisenchloridlösung, dass beim Erhitzen ein brauner Niederschlag entsteht. In diesem befindet sich nun die übrige Phosphorsäure der Flüssigkeit und in demselben wird begreiflich nur die Phosphorsäure bestimmt. — In dem Falle, wo Eisen und Aluminium sehr überwiegend vorhanden sind, verwandelt man durch Chlor nur einen

Theil des Eisenchlorürs in Chlorid, nämlich soviel, dass nach dem Abstumpfen der Säure der Flüssigkeit, und nach Zusatz von essigsaurem Natron, ein bräunlicher Niederschlag entsteht, der dann alle Phosphorsäure enthält. In dem Niederschlage werden wieder die Phosphorsäure, das Eisenoxyd und die Thonerde bestimmt. Das Filtrat von dem Niederschlage enthält noch Eisenchlorür und wohl stets auch noch Chloraluminium; man verwandelt das Chlorür nun vollständig in Chlorid und fällt aus der Flüssigkeit durch Erhitzen Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat, nachdem man, wenn nöthig, neutralisirt, auch wohl noch essigsaures Natron zugegeben hat [1]). — Für den letzten Fall, dass Eisen und Aluminium nicht sehr überwiegend zugegen sind, ergiebt sich das Verfahren nun von selbst. Man verwandelt alles Eisenchlorür in Chlorid und fällt, nachdem die Säure abgestumpft und der Flüssigkeit essigsaures Natron zugegeben ist, durch Erhitzen alles Eisenoxyd und alle Thonerde mit der Phosphorsäure. In dem Niederschlage werden Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde bestimmt.

Nachdem man so die Phosphorsäure, an Eisenoxyd und Thonerde gebunden, aus der Flüssigkeit entfernt hat, enthält diese noch die Metalle der zweiten Classe (ausser Eisen), ferner Metalle der vierten und fünften Classe (Erdalkalimetalle und Alkalimetalle). Der fernere Gang ist nun der gewöhnliche. Man fällt die Metalle der zweiten Gruppe durch Schwefelammonium u. s. w. [2]).

Wie sich das Verfahren zweckmässig abändern lässt, wenn nur einzelne der verschiedenen Metalle vorkommen (der in der Praxis gewöhnliche Fall), mag an einigen Beispielen erläutert werden. In den Substanzen, in denen die Phosphorsäure am häufigsten quantitativ zu bestimmen ist, den Pflanzenaschen, Aschen von Thierstoffen, Guanoasche, Knochenerde, Phosphoriten, Ackererden und Eisenerzen, hat man; abgesehen von etwa vorhandenen Verbindungen der Alkalimetalle, fast nur Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul, Kalk und Magnesia. In den Aschen, der Knochenerde, manchen Phosphoriten, fehlt Thonerde, oder kommen doch nur Spuren davon vor, ebenso ist in denselben die Menge des Eisenoxyds oft sehr gering.

Um nun z. B. in gebrannten Knochen den Gehalt an Phosphorsäure zu ermitteln, kann auf folgende Weise operirt werden. Man löst dieselben in Salzsäure, neutralisirt die Lösung, die man nicht zu sauer gemacht hat, mit Ammoniakflüssigkeit, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt essigsaures Natron zu und erhitzt. Es scheidet sich eine kleine Menge phosphorsaures Eisenoxyd aus. Man sammelt dies auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt es. Man begeht keinen erheblichen Fehler, wenn man die Hälfte des Gewichtes für Phosphorsäure, die andere Hälfte für Eisenoxyd nimmt. Aus dem Filtrate fällt man durch oxalsaures Kali den Kalk und aus dem, vom oxalsauren Kalke abgegangenen Filtrate, nachdem es ammoniakalisch gemacht ist, durch Magnesiaflüssigkeit die Phosphorsäure. Dass man aus dem erhaltenen oxalsauren Kalke

[1]) Man kann aus der Flüssigkeit auch unmittelbar durch Ammoniakflüssigkeit (überschüssige) Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat fällen, muss sich dann aber sehr vorsehen, dass sich während des Filtrirens nicht kohlensaurer Kalk dem Niederschlage beimengt. — [2]) Ist auf Natron zu untersuchen, so wird bei der Abscheidung der Phosphorsäure statt des essigsauren Natrons essigsaures Ammon genommen.

durch Glühen u. s. w. die Menge des Kalkes bestimmen kann, liegt auf der Hand. Will man auch die Magnesia bestimmen, so giebt man zu dem Filtrate vom oxalsauren Kalke zunächst nur Ammoniakflüssigkeit, wodurch die Magnesia mit einem Theile der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt wird. Die Magnesia und die Phosphorsäure dieses Niederschlags werden in Rechnung gebracht. Aus dem Filtrate fällt man den Rest der Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit. — Aschen, oder den in Wasser unlöslichen Theil derselben, Guanoasche, manche Phosphorite, sind auf gleiche Weise zu analysiren.

Der Salzsäure-Auszug der Ackererde, in welcher man vorher die organischen Stoffe durch Verbrennen zerstört haben muss, wird neutralisirt, mit essigsaurem Natron versetzt und, hinreichend verdünnt, zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure. Man bestimmt in demselben die Phosphorsäure, wenn man will auch das Eisenoxyd und die Thonerde. Aus dem Filtrate vom Niederschlage können die übrigen Metalle, so Mangan, Calcium, Magnesium bestimmt werden. Enthält ein Säureauszug Kieselsäure, so muss man denselben zur Trockne verdampfen, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, den Rückstand in Säure und Wasser aufnehmen und die Flüssigkeit (das Filtrat von der Kieselsäure), nachdem man sicher sein kann, dass die Paraphosphorsäure in Phosphorsäure verwandelt ist, auf angegebene Weise behandeln. Am besten wird es freilich sein, nach Abscheidung der Kieselsäure die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Natron einzudampfen, den Rückstand zu glühen und ihn dann durch Wasser und Säure aufzulösen.

Recht oft kommt es vor, dass in Eisenerzen nur der Gehalt an Phosphorsäure bestimmt werden soll, weil die Phosphorsäure auf die Beschaffenheit des aus den Erzen zu gewinnenden Eisens sehr grossen Einfluss hat. Man glüht oder schmilzt das fein zerriebene Erz mit kohlensaurem Natron-Kali — unter Zusatz von Kieselsäure, wenn das Erz Thonerde und keine Kieselsäure, oder nicht genug davon enthält — und operirt dann wie oben Seite 882 angegeben. Auf gleiche Weise lässt sich die Phosphorsäure in Gesteinen, in der Ackererde, namentlich in dem Theile derselben, welcher beim Behandeln mit Salzsäure ungelöst bleibt, bestimmen.

Unter Umständen eignet sich zur Bestimmung kleiner Mengen von Phosphorsäure sehr gut die Molybdänflüssigkeit (S. 877). Hat man z. B. aus einer Flüssigkeit, die geringe Menge von Phosphorsäure, welche darin vorkommt, als phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd und Thonerde gefällt, so löst man den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure und fällt aus der Lösung die Phosphorsäure, durch in gehörig reichlicher Menge zugegebene Molybdänflüssigkeit. Der auf dem Filter gesammelte, mit verdünnter Molybdänflüssigkeit gut ausgewaschene Niederschlag, wird auf dem Filter in Ammoniakflüssigkeit gelöst, aus der Lösung die Phosphorsäure durch Magnesiaflüssigkeit gefällt. Man erinnere sich bei dieser Weise der Bestimmung der Phosphorsäure, dass man beim Uebertragen der Phosphorsäure auf Eisenoxyd, die Menge des überschüssigen Eisenoxyds auf ein Minimum herabbringen kann, indem man, wenn viel Eisenchlorid in der Flüssigkeit vorhanden ist, dasselbe durch schwefligsaures Natron in Eisenchlorür verwandelt (Seite 874).

Man glaube nicht, dass im Vorstehenden das Capitel von der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure erschöpft worden sei, es sind noch recht viele Methoden zur Bestimmung der Säure empfohlen worden, bisweilen nur für specielle Zwecke, oder nicht in allen Fällen anwendbare; ich muss in Bezug auf diese aber auf die analytischen Werke verweisen. Nur das mag gesagt sein, dass sich die Phosphorsäure in manchen Fällen auch maassanalytisch bestimmen lässt, nämlich durch eine auf phosphorsaures Natron gestellte Lösung von essigsaurem Uranoxyd. Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des phosphorsauren Uranoxyds in heisser verdünnter Essigsäure, setzt deshalb die Abwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd voraus, weil auch deren Phosphorsäure-Salze in Essigsäure unlöslich sind. Der Indicator für das Verfahren ist Blutlaugensalz, das mit gelösten Uranoxydsalzen einen rothbraunen Niederschlag giebt. Man lässt also zu der heissen, essigsäurehaltigen Flüssigkeit, in welcher die Phosphorsäure bestimmt werden soll, so lange von der titrirten Uranlösung zufliessen, bis eine Probe der Flüssigkeit, in einem Tropfen Blutlaugensalzlösung, der sich auf einem Teller befindet, eine schwache Bräunung hervorbringt, der Beweis eines kleinen Ueberschusses der Uranlösung. Das Verfahren findet jetzt sehr allgemeine Anwendung zur Bestimmung der sogenannten löslichen Phosphorsäure in künstlichen Düngmitteln und ist bei dem phosphorsauren Kalke II, 2, S. 565 ausführlich beschrieben.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Man meint, dass drei Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff existiren, eine gasförmige Verbindung, eine flüssige und eine starre. Die gasförmige Verbindung, das Phosphorwasserstoffgas ist genau gekannt und sicher nach der Formel: H_3P zusammengesetzt; dem flüssigen Phosphorwasserstoffe giebt man die Formel: H_2P dem starren Phosphorwasserstoffe die Formel: HP_2; beide Formeln sind indess unsicher.

Phosphorwasserstoffgas — Formel: H_3P; in 100: Wasserstoff 8,82 Phosphor 91,18. Das Phosphorwasserstoffgas wurde im Jahre 1783 von Gengember entdeckt, und ist wegen seiner Eigenschaft, sich unter gewissen Umständen an der Luft von selbst zu entzünden, vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Sein chemischer Charakter wurde von H. Rose erkannt, welcher nachwies, dass es eine dem Ammoniak analoge Verbindung ist, worin Phosphor an der Stelle des Stickstoffs sich befindet. Es wird deshalb auch Phosphamin genannt.

Zur Darstellung des Gases erhitzt man in einem kleinen Kolben, oder einer kleinen Kochflasche, in deren Mündung ein Gasleitungsrohr befestigt wird, ein Stückchen Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat (Aetzkali) in 80procentigem Weingeist. Es steigen Gasblasen vom Phosphor auf, welche das Gas sind. Man fängt es über Wasser auf, oder leitet es an den Ort seiner Verwendung. Um den beigemengten Weingeistdampf zu entfernen, lässt man es entweder durch eine kleine Waschflasche gehen oder durch eine Chlorcalciumröhre, in beiden wird der Weingeist zurückgehalten.

Der chemische Process, welchem das Phosphorwasserstoffgas bei der Bereitung auf diese Weise seine Entstehung verdankt, ist Seite 837 bei

der unterphosphorigen Säure erläutert worden. Der Phosphor zersetzt entweder, unter Mitwirkung des Alkalis, Wasser, der Sauerstoff des Wassers wird zur Bildung von unterphosphoriger Säure, der Wasserstoff zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas verwandt:

$3(KaO,HO)$ und $4P$ und $6HO$ geben: $3(KaO.2HO,PO)$ und H_3P

oder das bei der Einwirkung von Phosphor auf Kali entstehende Phosphorkalium wird sogleich durch das Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zerlegt:

$2(KaP)$ und $6HO$ geben: $KaO.2HO,PO$ und KaO,HO und H_3P.

Da Unterphosphorigsäure-Salze beim Erhitzen mit alkalischen Laugen Wasserstoffgas geben (Seite 838), so kann sich dies Gas dem Phosphorwasserstoffgase beigemengt finden.

Nach Böttger erhält man Phosphorwasserstoffgas, wenn man in ein Gasentwicklungsfläschchen Phosphorkupfer und fein zerriebenes Cyankalium giebt und mit 80procentigem Weingeist benetzt. Das Phosphorkupfer braucht nicht die reine Verbindung: Cu_3P zu sein, man nimmt das unreine, basisch phosphorsaures Kupferoxyd enthaltende Präparat, wie es resultirt, wenn man Phosphor anhaltend in einer Lösung von Kupfervitriol kocht. Es scheidet sich als grauschwarzes Pulver aus, das man unter Wasser aufbewahrt.

Die Hydrate der phosphorigen Säure und unterphosphorigen Säure geben beim Erhitzen in einer Retorte ebenfalls Phosphorwasserstoffgas:

$4(3HO,PO_3)$ geben: $3(3HO,PO_5)$ und H_3P

$2(3HO,PO)$ geben: $3HO,PO_5$ und H_3P.

Das anfangs sich entwickelnde Gas ist sehr rein, später ist es gemengt mit Wasserstoffgas und Phosphordampf, in Folge seiner Zersetzung durch die hohe Temperatur.

Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos und riecht höchst unangenehm, knoblauchähnlich. Sein specifisches Gewicht ist 1,185 gefunden worden. Von Wasser wird es sehr wenig absorbirt. Beim Erhitzen, so beim Durchgehen elektrischer Funken, zerfällt es in seine Bestandtheile, Phosphor und Wasserstoff. Der Sauerstoff der Luft wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirend auf dasselbe, und angezündet verbrennt es mit leuchtender Flamme unter Bildung eines Rauchs von Phosphorsäurehydrat. Chlor, Brom und Jod zersetzen es ebenfalls, indem sie sich zunächst mit dem Wasserstoffe, bei Ueberschuss auch mit dem Phosphor verbinden. Lässt man Blasen von Phosphorwasserstoffgas in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss treten, so verbrennen sie unter lauter Explosion zu Chlorwasserstoff und Chlorphosphor. Chlorgas, das durch Kohlensäuregas verdünnt ist, bewirkt, in geringer Menge dem Phosphorwasserstoffgase zugesetzt, Ausscheidung von starrem Phosphorwasserstoff. Metalle entziehen ihm den Phosphor entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur (Kalium) oder in höherer Temperatur (Kupfer, Eisen, Zink). Metalloxyde, in demselben erhitzt, geben Wasser, Phosphormetall und Phosphorsäure-Salz.

Auch durch den Sauerstoff oder das Chlor vieler Metallsalze wird das Gas zerlegt. Leitet man das Gas in die Lösung eines Kupfersalzes, so entstehen Wasser und Phosphorkupfer. Das Gas wird von der Lösung vollständig absorbirt und eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd dient deshalb als Mittel, dem Gase beigemengtes Wasserstoffgas zu er-

kennen; dies bleibt zurück. Aus Lösungen von Goldchlorid und Silbersalzen scheidet das Gas die Metalle ab; es entstehen gleichzeitig Wasser und Phosphorsäure (aus dem Goldchlorid in Folge Zersetzung des Chlorphosphors durch das Wasser). Setzt man Papier, das mit Silberlösung beschrieben ist, der Einwirkung des Gases aus, so werden die Schriftzüge augenblicklich schwarz. In gleicher Weise kann man Gypsformen, die man mit Silberlösung ausgestrichen hat, für die Galvanoplastik leitend machen. Nach Böttger ist der entstehende schwarze leitende Ueberzug Phosphorsilber. In Lösungen von Quecksilbersalzen bringt Phosphorwasserstoffgas einen weissen Niederschlag hervor, eine Verbindung von Phosphorquecksilber und phosphorsaurem Quecksilber. Von Chlorkalklösung wird das Gas ebenfalls vollständig aufgenommen, auch sie kann zur Erkennung von beigemengtem Wasserstoffgase dienen.

Wird Phosphorwasserstoffgas in Lösungen von Salzen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder Erdmetalle geleitet, so entstehen Unterphosphorigsäure-Salze oder Phosphorsäure-Salze, oder Gemenge von beiden; Unterphosphorigsäure-Salze vorzugsweise in Alkalisalzen, Phosphorsäure-Salze in Erdsalzen, Gemenge beider in Salzen der alkalischen Erden (Winkler[1]).

Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Phosphorwasserstoffgas eine krystallisirte Verbindung, die wegen der Analogie mit der Verbindung, welche aus Jodwasserstoffsäure und Ammoniakgas entsteht, sehr interessant ist. Beide Verbindungen entsprechen nämlich resp. den Formeln: H_3P, HJ und H_3N, HJ. Der Ammoniumtheorie gemäss wird die letztere Formel geschrieben: H_4NJ; die Verbindung heisst dann Jodammonium; schreibt man die Formel für die Phosphorverbindung analog: H_4PJ, so ist die Verbindung Jodphosphonium. Man erhält die Verbindung, wenn man Phosphorwasserstoffgas und Jodwasserstoffsäuregas über Quecksilber zusammentreten lässt; nach Hofmann[2]), wenn man Jodkrystalle in eine längere Glasröhre bringt und Phosphorwasserstoffgas, das in einer mit Kalkstücken gefüllten Röhre getrocknet ist, hinzutreten lässt. Sobald das Phosphorwasserstoffgas das Jod erreicht, füllt sich die Glasröhre, bei gelindem Erwärmen des Jods, mit silberglänzenden Krystallen der Verbindung und es entsteht rother Jodphosphor. Rose, welcher die Verbindung entdeckte, mischt in einer kleinen tubulirten Retorte 60 Jod und 15 fein gekörnten Phosphor sehr innig mit Glaspulver, setzt 8 bis 9 Wasser zu und lässt die Dämpfe, welche sich sofort bilden, durch eine an dem Halse der Retorte befestigte, an beiden Seiten offene Glasröhre gehen. Es verdichten sich in der Röhre ausgezeichnet schöne, demantglänzende, kleine Krystalle. Rose fand die Krystalle nicht isomorph mit Salmiak. Wasser zersetzt die Verbindung unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas.

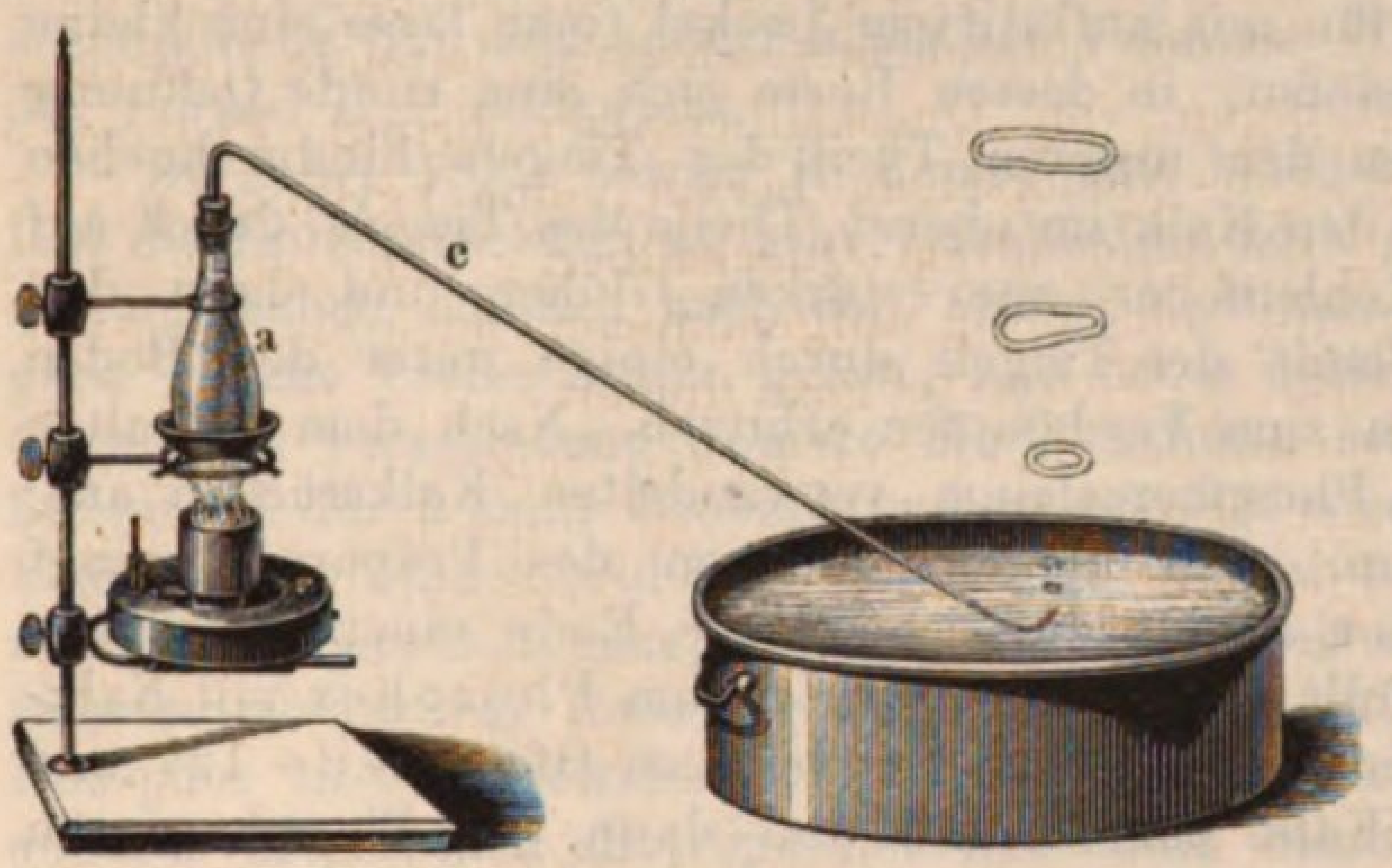
Mit den Chloriden von Zinn, Titan, Chrom, Eisen, Antimon giebt Phosphorwasserstoff ebenfalls, wie Ammoniakgas, weisse, salzartige Verbindungen.

Wie oben gesagt wurde, tritt das Phosphorwasserstoffgas unter Umständen mit der Eigenschaft auf, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Wenn man Phosphor nicht mit einer weingeistigen Lösung von

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXI, Seite 443. — [2]) Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. CIII, S. 355.

Kalihydrat erhitzt (Seite 886), sondern mit einer wässerigen Lösung, also mit concentrirter Kalilauge, so entzündet sich jede Blase des Gases an der Luft und verbrennt mit hellem Lichte unter Bildung eines zierlichen Rauchringes von Phosphorsäurehydrat, der bei ruhiger Luft, sich allmälig vergrössernd, in die Höhe steigt, wie es aus Fig. 203 ersichtlich ist.

Fig. 203.



Der Versuch erfordert Vorsicht, sollen nicht Explosionen eintreten. Man nehme das Entwicklungsgefäss klein (etwa 60 Grm. fassend), gebe nur wenig Phosphor in dasselbe und fülle es hoch mit der Kalilauge an, damit nicht viel Luft über dieser stehe. Man setze das Gasleitungsrohr (ein nicht weites) nicht eher auf, als bis an der Mündung des Gefässes Flämmchen sich zeigen, ein Beweis, dass die Luft in demselben des Sauerstoffs beraubt ist[1]) und man vermeide zu starkes Erhitzen. Das Wasser in der pneumatischen Wanne, statt deren begreiflich eine Schale dienen kann, sei warm; es verdampft nämlich meist etwas Phosphor, das warme Wasser verhindert das Verstopftwerden des Gasleitungsrohres durch verdichteten Phosphor. Soll das Gas durch Trockenröhren geleitet werden, so muss man aus denselben die Luft durch Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas verdrängen, ebenso, begreiflich, wenn man es durch eine erkältete Röhre gehen lassen will (siehe unten).

In Sauerstoffgas verbrennt das Gas mit stärkerem Glanze als in Luft; lässt man es in einen, auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden, Sauerstoffgas enthaltenden Cylinder treten, so verbrennt es mit grossem Glanze, aber es kann leicht eine Explosion stattfinden, weil nicht immer jede einzelne Blase zur Entzündung kommt.

Anstatt mittelst Kalilauge und Phosphor kann das selbstentzündliche Gas auch mittelst Kalkmilch, oder angefeuchtetem Kalkhydrat und Phosphor erhalten werden und diese haben den Vorzug, dass sie weniger Veranlassung geben zum Auftreten von Wasserstoffgas (Seite 887).

Wenn man Phosphorcalcium in Wasser wirft, so steigen von demselben Blasen von Phosphorwasserstoffgas auf, die sich an der Oberfläche des Wassers entzünden und unter der oben beschriebenen Erscheinung, Bildung zierlicher Rauchringe, verbrennen.

Das hierzu geeignete Phosphorcalcium stellt man leicht auf die Weise dar, dass man in einem irdenen Tiegel kleine Stücken gebrannten Kalks zum lebhaften Glühen erhitzt und nach und nach kleine, abgetrocknete Stücken Phosphor in den Tiegel wirft, denselben jedesmal wieder

[1]) Odling empfiehlt, ein paar Tropfen Aether auf die Kalilauge zu giessen, welche verdampfend, die Luft verdrängen.

bedeckend. Der verdampfende Phosphor verwandelt den Kalk in ein Gemenge von Phosphorcalcium und phosphorsaurem Kalk (in eine Phosphorleber), aber ein beträchtlicher Theil des Dampfes verbrennt. Man ordne die Kalkstücken im Tiegel so, dass der eingeworfene Phosphor möglichst tief hinabfällt. Das Product ist dunkelbraun fast schwarz. Giebt man Phosphor auf den Boden eines Tiegels, füllt man den Tiegel mit Kalkstücken und stellt man ihn mit auflutirtem Deckel (man lasse eine kleine Oeffnung) in einen Windofen, in dessen Roste sich eine runde Oeffnung befindet, gross genug um den unteren Theil des Tiegels hindurchgehen zu lassen, so kann man den Kalk im oberen Theile des Tiegels durch auf den Rost gebrachtes Kohlenfeuer zum starken Glühen und dann den Phosphor im unteren Theile des Tiegels durch einige unter den Boden gelegte glühende Kohlen zum Verdampfen erhitzen. Nach dem Erkalten liest man die nicht in Phosphorcalcium verwandelten Kalkstücken aus; sie sind weiss geblieben. Für kleinere Mengen des Präparats bringt man ein Stück Phosphor in das zugeschmolzene Ende einer Röhre aus strengflüssigem Glase, füllt die Röhre bis nahe zum Phosphor mit Kalkstücken, legt sie in den bekannten kastenförmigen Ofen (Seite 127 und 420), erhitzt erst den Kalk zum Glühen und dann den Phosphor zum Verdampfen.

Will man das aus Phosphorcalcium und Wasser sich entwickelnde selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas auffangen oder weiter benutzen, so dient als Entwicklungsgefäss sehr gut die Seite 614 beschriebene, Fig. 158 und 159 abgebildete Waschflasche. Man giebt in dieselbe lauwarmes Wasser (oder salzsäurehaltiges Wasser) verdrängt die Luft aus derselben durch Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas und wirft dann, nach und nach, durch die weite Röhre Stücken von Phosphorcalcium ein. Ein geeignetes Gasleitungsrohr leitet das Gas in die pneumatische Wanne oder nach dem Orte der Verwendung.

Wird das Gemenge von Phosphorkupfer und Cyankalium, anstatt mit Weingeist mit Wasser benetzt (siehe oben), so tritt das Phosphorwasserstoffgas ebenfalls selbstentzündlich auf[1]).

Das Auftreten des Phosphorwasserstoffgases bald in nicht selbstentlichem, bald in selbstentzündlichem Zustande, hat Veranlassung zu vielen Untersuchungen gegeben, um die Ursache der Verschiedenheit zu ermitteln.

Der Umstand, dass das selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren über lufthaltigem Wasser, unter Ablagerung einer gelben Substanz, welche man früher für Phosphor hielt, die Selbstentzündlichkeit verliert, veran-

[1]) Ich muss hier eines Curiosums erwähnen. Es ist immer davon geredet worden, dass sich beim Faulen der Fische Phosphorwasserstoff entwickele und die Irrlichter, die, wie die Gespenster, von der Erde allmälig verschwunden sind, wurden wohl auch von einer Entwickelung von Phosphorwasserstoff abgeleitet. Vor einigen Jahren zeigten sich in einem Brunnen einer deutschen Residenz des Nachts Flämmchen auf dem Wasser, herrührend von aufsteigenden Gasblasen, die der Geruch als Phosphorwasserstoffgas erkennen liess. Als der Brunnen untersucht wurde, fanden sich, neben Conferven, faulende Fische; der Fischmarkt ward nämlich an diesem Brunnen gehalten. Das Auftreten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas beim Faulen der Fische schien nun bewiesen und die Irrlichtertheorie schien eine starke Stütze zu erhalten. Nach einiger Zeit kam indess an den Tag, dass ein chemischer Dilettant Phosphorcalcium in den Brunnen geworfen hatte.

lasste die Annahme, dass die Selbstentzündlichkeit durch dampfförmigen Phosphor bedingt werde. Dumas schrieb die Selbstentzündlichkeit einem grösseren Gehalte an Phosphor zu, weil er aus seinen Untersuchungen für das selbstentzündliche Gas die Formel: H_2P, für das nicht selbstentzündliche die Formel: H_3P ableitete. Gay-Lussac und Thénard hatten indess früher schon vollkommen recht gefunden, dass das selbstentzündliche Gas sein anderthalbfaches Volumen Wasserstoff enthalte, was der Formel H_3P entspricht.

Im Jahre 1832 bewies H. Rose, dass beide Gase, obgleich hinsichtlich der Entzündlichkeit so sehr verschieden, doch ganz gleiche Zusammensetzung haben, nämlich nach der Formel: H_3P zusammengesetzt sind, auch ganz gleiche Verbindungen geben, und nahm deshalb an, dass die beiden Gase zwei verschiedene isomere Modificationen seien, eine Annahme, die bedeutend durch seine Beobachtung unterstützt wurde, dass sich ihre Verbindung mit Zinnchlorid (siehe oben), in Wasser unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem, in Ammoniakflüssigkeit unter Entwickelung von selbstentzündlichem Gase zersetzt. In Berücksichtigung dessen, dass der Phosphor in dem gewöhnlichen Zustande sehr leicht entzündlich, in dem andern, dem rothen allotropischen Zustande, weit weniger entzündlich ist, lag der Schluss sehr nahe, dass das selbstentzündliche Gas den Phosphor in dem gewöhnlichen Zustande, das nicht selbstentzündliche in der rothen Modification enthalte.

Graham fand, dass durch Beimengung von Phosphordampf dem aus phosphoriger Säure dargestellten, nicht selbstentzündlichem Gase, die Eigenschaft sich selbst zu entzünden nicht ertheilt werden kann und dass dem mittelst Kalkhydrat und Phosphor bereiteten selbst entzündlichen Gase, durch poröse absorbirende Körper, z. B. durch Kohle, ferner durch Phosphorsäure und durch die kleinste Menge einiger brennbaren Körper, wie Kalium, Dampf von Aether und ätherischen Oelen, die Eigenschaft, selbstentzündlich zu sein benommen werden kann, und dass sich dem nicht selbstentzündlichen Gase die Eigenschaft, selbstentzündlich zu werden, durch Hinzufügung einer kleinen, zwischen $^1/_{1000}$ bis $^1/_{10000}$ des Volums des Gases schwankenden Menge von salpetrigen Dämpfen ertheilen lässt.

Bald nach der Veröffentlichung der Resultate von Graham's Versuchen unterzog sich Leverrier der Untersuchung des Phosphorwasserstoffgases. Er fand, dass die gelbe Substanz, welche das selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren im zerstreuten Lichte absetzt, und nach dessen Ablagerung es die Selbstentzündlichkeit verloren hat, keineswegs Phosphor, sondern ein starrer Phosphorwasserstoff ist, für welchen er die Formel: HP ermittelte. Die Selbstentzündlichkeit des Gases leitete er von dem Vorkommen einer geringen Menge eines anderen sehr entzündlichen, nach der Formel: H_2P zusammengesetzten Phosphorwasserstoffs ab, welcher durch Einwirkung von Licht in H_3P und HP (den starren Phosphorwasserstoff) zerfalle, wonach dann das zurückbleibende Phosphorwasserstoffgas der Selbstentzündlichkeit beraubt sei.

Die später von Paul Thénard angestellten Untersuchungen haben im Allgemeinen die Vermuthung Leverrier's vollkommen gerechtfertigt [1]). Es gelang demselben in der That, aus dem selbstentzündlichen Phosphor-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 27.

wasserstoffgase, indem er dasselbe durch Uförmige Röhren leitete, welche unter — 10° C. erkältet waren, einen farblosen flüssigen Phosphorwasserstoff abzuscheiden, welcher sich in Berührung mit der Luft mit Heftigkeit entzündet und mit dem lebhaftesten Glanze verbrennt, und welcher im Sonnenlichte unter Explosion in Phosphorwasserstoffgas und in einen gelben starren Phosphorwasserstoff zerfällt. Für diesen flüssigen Phosphorwasserstoff fand er die Formel: H_2P, für den gelben starren Phosphorwasserstoff die Formel: HP_2; das Zerfallen des erstern in den letztern und in Phosphorwasserstoffgas lässt sich daher durch folgende Gleichung darstellen: $5\,H_2P = HP_2$ und $3\,H_3P$. Bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Wasser, zerfällt dasselbe, nach Thénard, zunächst in Kalk und flüssigen Phosphorwasserstoff (Ca_2P und $4\,HO$ geben: $2\,(CaO, HO)$ und H_2P); der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt aber in Phosphorwasserstoffgas, dem sich ein wenig Dampf des flüssigen beimengt, und in starren Phosphorwasserstoff ($5\,H_2P$ geben: $3\,H_3P$ und HP_2), der starre Phosphorwasserstoff giebt allmälig, durch Einfluss des Kalks, Wasserstoffgas und unterphosphorigsauren Kalk. Bei der Anwendung von weingeistiger Kalilösung zur Entwickelung des Gases muss der Weingeist den flüssigen Phosphorwasserstoff zurückhalten.

Verschiedene Körper beschleunigen, nach Thénard, das Zerfallen des flüssigen Phosphorwasserstoffs in starren und gasförmigen, woraus sich die von Graham beobachtete Wirkung verschiedener Körper erklärt, dem selbstentzündlichen Gase die Selbstentzündlichkeit zu nehmen. Die Fähigkeit der salpetrigen Dämpfe, das nicht selbstentzündliche Gas selbstentzündlich zu machen, kann nun entweder durch Bildung des flüssigen Phosphorwasserstoffs, in Folge theilweiser Oxydation von Wasserstoff, erklärt werden, oder muss auf einer noch ungekannten Wirkung dieser Dämpfe beruhen. Bonet y Bonfill bestreitet wegen dieser Wirkung der salpetrigen Säure noch immer die Richtigkeit von Thénard's [1]) Ansicht.

Dass, wie H. Rose beobachtet hat, die Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit Zinnchlorid oder mit ähnlichen Chloriden, durch Wasser unter Entwickelung von selbstentzündlichem, durch Ammoniakflüssigkeit unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Gase zersetzt wird, ist nach P. Thénard einzig und allein in der Verschiedenheit der Temperatur begründet, welche bei der Zersetzung stattfindet. Das ganz von flüssigem Phosphorwasserstoffe befreite Phosphorwasserstoffgas entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst, aber schon bei 100° C. entzündet es sich von selbst. Wenn daher das Gas bei einem Zersetzungsprocesse sich bildet, bei welchem die Temperatur hinreichend hoch ist, so wird es sich, sobald es an die Luft kommt, entzünden. Das ist nun bei der fraglichen Zersetzung der Verbindungen von Zinnchlorid und Titanchlorid mit Phosphorwasserstoffgas durch Ammoniakflüssigkeit der Fall; das Gemisch erhitzt sich und dadurch allein wird das Gas selbstentzündlich. Erkaltet man dasselbe einen Augenblick, indem man die Zersetzung über Quecksilber vornimmt, so hat es aufgehört, selbstentzündlich zu sein. Bringt man im anderen Falle viel Phosphorwasserstoff-Chlorid mit wenig Wasser zusammen, so erhitzt sich das Gemisch so stark, dass das entweichende Gas lebhaft verbrennt.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 247.

Die Wirkung der salpetrigen Säure (oder Untersalpetersäure) auf das nicht selbstentzündliche Gas, die Fähigkeit dieser Säure, das Gas selbstentzündlich zu machen, lässt sich sehr schön auf folgende Weise zeigen. Man entwickelt in dem oben, Fig. 203 abgebildeten Apparate, aus Phosphor und weingeistiger Kalilösung (concentrirte Lauge mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt) nicht selbstentzündliches Gas und lässt das Gasleitungsrohr in reine Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht tauchen, die sich in einer Glasschale oder Porzellanschale befindet. Keine Blase des aufsteigenden Gases entzündet sich an der Oberfläche der Säure. Mischt man nun aber der Säure einen Tropfen oder zwei Tropfen rothe rauchende Salpetersäure hinzu (nicht mehr), so entzündet sich jede Gasblase (Landolt [1]). Man hat nun gar nicht mehr nöthig, selbstentzündliches Gas in den Vorlesungen darzustellen, man zeigt auf diese Weise die Selbstentzündlichkeit.

Von grossem Interesse ist das Volumen-Verhältniss, in welchem Wasserstoffgas und Phosphordampf im Phosphorwasserstoffgase vereinigt sind. Die Formel: H_3P für das Gas entspricht der Formel für Ammoniakgas: H_3N und man hält in der That den gasförmigen Phosphorwasserstoff für eine dem Ammoniak analoge Verbindung, für Ammoniak, worin der Stickstoff durch Phosphor vertreten ist.

Die Formel für Ammoniak: H_3N entspricht 6 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas ($^{v}H_6{}^{v}N_2$), wenn H = 1 = 2 Vol (^{v}H = 0,5 = 1 Vol.) und N = 14 = 2 Vol (^{v}N = 7 = 1 Vol.); sie entspricht 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas wenn H = 1 = 1 Vol. N = 14 = 1 Vol. (Seite 464). Bei der ersten Annahme ist das Atomvolumen (Aequivalentvolumen) des Ammoniakgases 4 (4 Vol. = 1 Aeq.), bei der letzteren Annahme ist es 2 (2 Vol. = 1 Aeq.), 1 Vol. Ammoniakgas entsteht danach aus $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas.

Wenn nun das Phosphorwasserstoffgas das Analogon vom Ammoniakgas ist, so sollte man meinen, müssten dafür dieselben Volumen-Verhältnisse gelten: die Formel: H_3P müsste 6 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Phosphordampf oder 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Phosphordampf repräsentiren, 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas müsste aus $1\frac{1}{2}$ Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf entstehen. Dem ist aber nicht so. Zerlegt man 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas, indem man ein Metall, z. B. Kalium in demselben erhitzt (Seite 427), so werden $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas frei. Das Gas enthält also in 1 Vol. $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas wie das Ammoniakgas. Das specifische Gewicht (das Gewicht von 1 Vol.) des Phosphorwasserstoffgases ist 1,1850 gefunden worden (Seite 887).

Zieht man nun von dem Gewichte eines Volums des Gases . .	1,1850
das Gewicht von $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas ab	0,1036
so bleibt für das Gewicht des Phosphordampfs	1,0814.

Das Gewicht von 1 Vol. Phosphordampf ist 4,284; die Zahl 1,0814 ist nun nicht das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf, sondern das Gewicht von $\frac{1}{4}$ Vol., denn $\frac{4,284}{4} = 1,071$, und es enthält daher 1 Vol. Phosphorwasser-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 193.

stoffgas nicht $^1/_2$ Vol. Phosphordampf, sondern nur $^1/_4$ Vol., während 1 Vol. Ammoniakgas $^1/_2$ Vol. Stickstoffgas enthält.

Daraus ergiebt sich, dass gleiche Atome (Aequivalente) Stickstoff und Phosphor nicht gleiche Volumina sind, sondern dass das Atomvolumen des Stickstoffs doppelt so gross ist, als das des Phosphors. Ist N = 2 Vol., so ist P = 1 Vol.; ist N = 1 Vol., so ist P = $^1/_2$ Vol. 6 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas geben 4 Vol. Ammoniakgas ($^vH_6{}^vN_2$) oder 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoff geben 2 Vol. Ammoniakgas; 6 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Phosphordampf geben 4 Vol. Phosphorwasserstoffgas ($^vH_6{}^vP$) oder 3 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Phosphordampf geben 2 Vol. Phosphorwasserstoffgas.

Flüssiger Phosphorwasserstoff. — Formel: H_2P; in 100: Wasserstoff 6,06, Phosphor 93,94.

Man erhält diesen Phosphorwasserstoff, nach Paul Thénard, wie schon oben (Seite 891) gesagt wurde, wenn man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch eine Uförmige, in einer Kältemischung stehende Röhre gehen lässt. Zur Entwickelung des Gases zersetzte Thénard Phosphorcalcium durch Wasser, in dem oben (Seite 890) beschriebenen Apparate (der Waschflasche). 30 bis 40 Grm. Phosphorcalcium lieferten bis zu 2 Grm. flüssigen Phosphorwasserstoff. Dass, nach Thénard, bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Wasser zuerst nur flüssiger Phosphorwasserstoff auftritt, ist ebenfalls schon oben (Seite 892) angegeben; der grösste Theil zerfällt aber sogleich in Phosphorwasserstoffgas und starren Phosphorwasserstoff, nur ein Theil des flüssigen bleibt jenem beigemengt und macht es selbstentzündlich.

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist farblos, das Licht stark brechend, in Wasser unlöslich. Er wird bei — 10° C. nicht starr. An der Luft entzündet er sich und verbrennt mit intensiv weisser Flamme unter Verbreitung eines dicken weissen Rauches. Durch Licht wird er allmälig in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerlegt. Dieselbe Zersetzung erleidet er durch viele Substanzen, so durch Chlorwasserstoffsäure; ein Cubikcentimeter Chlorwasserstoffsäuregas kann jede beliebige Menge zersetzen (sogenannte Contactwirkung). Man erhält deshalb kein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wenn man Phosphorcalcium durch concentrirte Salzsäure anstatt durch Wasser zerlegt. Lässt man zu selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase eine kleine Menge mit Kohlensäuregas verdünnter Luft treten, so scheidet sich augenblicklich starrer Phosphorwasserstoff aus und das Gas ist nicht mehr selbstentzündlich. Der Sauerstoff der Luft wird unverändert wieder gefunden. Pelouze meint, dass möglicherweise die Wärme, welche frei wird, wenn diese Zersetzung an der Luft erfolgt, die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases sein könne.

Bringt man eine äusserst geringe Menge von flüssigem Phosphorwasserstoff zu nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, oder zu Wasserstoffgas, so werden beide Gase selbstentzündlich, was sehr für Thénard's Ansicht von der Ursache der Selbstentzündlichkeit spricht.

Die Zusammensetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs wurde von P. Thénard auf die Weise ermittelt, dass er denselben in einer graduirten, mit Quecksilber gefüllten Glocke durch den Einfluss von Wärme und

der Sonnenstrahlen zersetzte. 100 flüssiger Phosphorwasserstoff gaben im Mittel 61,8 gasförmigen und 38,2 starren Phosphorwasserstoff, was auf 3 Aeq. Phosphorwasserstoffgas 1 Aeq. starrer Phosphorwasserstoff beträgt: $3\,H_3P$ und $HP_2 = 5\,H_2P$ [1]). Indess halten nicht alle Chemiker die Formel für den flüssigen Phosphorwasserstoff für völlig begründet; manche glauben, dass er Sauerstoff enthalte, dass er die dem Oxychlorid des Phosphors (PCl_3O_2) entsprechende Wasserstoffverbindung sei (PH_3O_2).

Starrer Phosphorwasserstoff. — Formel: HP_2; in 100: Wasserstoff 16, Phosphor 98,4.

Wie bei Phosphorwasserstoffgas und bei dem flüssigen Phosphorwasserstoffe gesagt ist, scheidet sich der starre Phosphorwasserstoff aus, wenn selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und flüssiger Phosphorwasserstoff durch Licht Zersetzung erleiden. Eben so entsteht er bei Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs durch Salzsäure, und bei der Bereitung von Phosphorwasserstoffgas tritt er gewöhnlich ebenfalls auf. H. Rose bemerkte denselben zuerst bei der Zersetzung von Phosphorkalium durch Wasser und Magnus ermittelte die Bestandtheile. Leverrier erhielt ihn aus Phosphorwasserstoffgas, indem er demselben durch Chlor einen Theil des Wasserstoffs entzog. Das Chlorgas darf nicht ohne weiteres zu dem Phosphorwasserstoffgase kommen, es tritt sonst an beide Bestandtheile des Gases, man muss es durch ein unwirksames Gas, durch Kohlensäuregas verdünnen. Wegen der feinen Zertheilung, in welcher sich der starre Phosphorwasserstoff in diesem Falle ausscheidet, ist derselbe kaum zu sammeln.

Nach P. Thénard wird der starre Phosphorwasserstoff am bequemsten auf die Weise erhalten, dass man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure leitet, oder Phosphorcalcium bei Ausschluss der Luft in der Wärme mit concentrirter Salzsäure behandelt. Man wäscht ihn mit kaltem Wasser ab und trocknet ihn schnell im luftleeren Raume.

Der starre Phosphorwasserstoff ist frisch bereitet ein gelbes flockiges Pulver. Am Lichte wird er orangegelb (Thénard). Er ist geruchlos (Thénard) oder riecht schwach nach Phosphor (Leverrier) und besitzt keinen Geschmack. Er lässt sich trocken auf 140 bis 150° C. erhitzen, ohne sich zu entzünden, bei 200° entzündet er sich, eben so durch den Schlag mit einem Hammer. In trockener Luft bleibt er bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, in feuchter zersetzt er sich allmälig, besonders im Sonnenlichte; der Phosphor oxydirt sich und es wird Wasserstoff frei. In Kohlensäure giebt er bei 150° C. kein Wasserstoffgas aus, in höherer Temperatur zerfällt er, nach Leverrier, in seine Bestandtheile. Nach Thénard giebt er bei der Destillation in Wasserstoffgas gasförmigen Phosphorwasserstoff. Chlor bildet Chlorwasserstoffsäure und Chlorphosphor damit; concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn unter Entzündung; verdünnte Säure löst ihn bei 30 bis 40° C. auf. Weingeistige Kalilösung löst ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und etwas freiem Wasserstoff; aus der entstehenden rothen Lösung fällt Wasser Leverrier's gelbes Phosphoroxydhydrat (P. Thénard). Aus Lösungen der Metallsalze, z. B. der Kupfersalze, fällt er phosphorreichere Phosphormetalle als das

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 36.

Phosphorwasserstoffgas fällt (Leverrier). Mit chlorsaurem Kali, mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd, oft selbst mit Kupferoxyd, explodirt er heftig durch Schlag oder Erwärmen.

Die Zusammensetzung des starren Phosphorwasserstoffs wurde von P. Thénard auf die Weise ermittelt, dass er eine gewogene Menge desselben in einer Platinschale, unter Zusatz einer gewogenen Menge von reinem Bleioxyd oxydirte und den Rückstand, ein Gemenge von phosphorsaurem Bleioxyd und Bleioxyd, wog. Aus der so gefundenen Menge von Phosphorsäure wurde die Menge des Phosphors berechnet. 100 starrer Phosphorwasserstoff enthielten hiernach 98,58 Phosphor, also 1,42 Wasserstoff. Zur directen Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Verbindung durch glühendes Kupfer zersetzt und das auftretende Wasserstoffgas gemessen. Es wurden 1,6 Procent Wasserstoff erhalten [1]). Daraus ist die Formel: HP_2 abgeleitet, die indess nicht für völlig sicher gehalten wird.

Verbindungen mit Schwefel.

Man meinte früher, Phosphor und Schwefel seien einander chemisch so ähnliche Elemente, dass sie bestimmte Verbindungen mit einander nicht eingingen. Man wusste, dass sich Phosphor und Schwefel in jedem Verhältnisse mit einander zusammenschmelzen lassen, und es war der Beobachtung nicht entgangen, dass hierbei unter Umständen eine äusserst heftige Explosion stattfindet, welche sich vermeiden lasse, wenn man das Zusammenschmelzen unter Wasser oder Steinöl (ein Kohlenwasserstoff) vornahm und die Temperatur nicht über 70° C. steigere. Man hatte ferner auch erkannt, dass die durch Zusammenschmelzen erhaltenen „Gemische", sämmtlich sogar leichter schmelzbar seien, als Phosphor, ja manche phosphorreichere waren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Mitscherlich fand, dass aus einem phosphorreichen Gemische Phosphorkrystalle sich ausscheiden. Später fing man allerdings an, von chemischen Verbindungen des Phosphors mit Schwefel zu reden. Dupré erhielt aus einem schwefelreichen Gemische der beiden Elemente Krystalle, in denen er Phosphor und Schwefel fand, der Formel: PS_6 entsprechend, und die nicht krystallisirende Flüssigkeit zeigte sich nach der Formel: PS zusammengesetzt. Böttger bekam einen flüssigen Schwefelphosphor, als er Phosphor mit einer weingeistigen Lösung von Kalischwefelleber digerirte, und Serullas das der phosphorigen Säure proportionale Sulfid: PS_3 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorphosphor: PCl_3.

Berzelius [2]) war es, welcher durch eine ausgezeichnete Arbeit, die letzte des grossen Chemikers, das chemische Verhalten zwischen Schwefel und Phosphor aufklärte. Er erkannte, dass der Schwefel dem Phosphor so entschieden gegenübersteht, wie der Sauerstoff dem Phosphor; er fand, dass es für jede Sauerstoffverbindung des Phosphors eine entsprechende Schwefelverbindung giebt, dass die schwefelärmeren Verbindungen: P_2S und PS entstehen, wenn man Phosphor und Schwefel in dem betreffenden Verhältnisse bei wenig erhöhter Temperatur zusammenbringt, dass aber auf diese Weise, welcher Ueberschuss an Schwefel angewandt werden möge,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 38. — [2]) Ebend. Bd. XLVI, S. 129.

niemals die schwefelreicheren Verbindungen: PS_3 und PS_5 erhalten werden können, sondern dass dann beim Erkalten stets eine Trennung in die von Dupré beobachteten Krystalle und in die Verbindung: PS erfolge. Erhitze man Phosphor mit einem Ueberschusse an Schwefel stärker, etwas über 100° C., so erfolge die chemische Vereinigung plötzlich, unter intensiver Feuererscheinung und heftiger Explosion, welche das Gefäss zertrümmere. Der Phosphor wird dabei durch den Schwefel energisch verbrannt, auch im luftleeren Raume. Dies ist die Ursache der schon oben erwähnten längst bekannten heftigen Explosion beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Phosphor, die man früher von Zersetzung des Wassers (anhängender Feuchtigkeit) ableitete. Unter 100° C. findet, nach Berzelius, diese heftige Verbrennung des Phosphors durch Schwefel nicht statt. Berzelius stellte seine Versuche mit dem gewöhnlichen, dem entzündlichen Phosphor an, weil man zu jener Zeit den rothen Phosphor zwar kannte, aber mit demselben noch nicht arbeitete; es gelang ihm indess doch, die schwefelreicheren Verbindungen des Phosphors zu erhalten, nämlich auf einem Umwege. Er fand nämlich, dass die beiden schwefelärmeren Verbindungen in zwei verschiedenen Zuständen (Modificationen) auftreten können, welche dem gewöhnlichen und dem rothen Phosphor entsprechen und mittelst der dem rothen Phosphor entsprechenden Modificationen liessen sich die schwefelreicheren Verbindungen darstellen. Diese Modificationen werden durch Erhitzen mit der betreffenden Menge von Schwefel zu den schwefelreicheren Verbindungen, ohne dass Explosion stattfindet. Nachdem Schrötter die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in rothen Phosphor durch Erhitzen gefunden hatte, ergab sich, dass auch mit diesem die schwefelreicheren Verbindungen des Phosphors ohne Gefahr erhalten werden können.

Das Semisulfid des Phosphors: P_2S, hat nicht den Charakter einer Sulfosäure, aber die drei schwefelreicheren Sulfide haben denselben. Das Sulfid: PS ist sulfunterphosphorige Säure; das Tersulfid: PS_3 ist sulfophosphorige Säure; das Quinquiessulfid: PS_5 ist Sulfophosphorsäure.

Phosphorsemisulfid (Halbschwefelphosphor). — Formel: P_2S oder P_4S. — In 100: Phosphor 79,5, Schwefel 20,5.

Man erhält dies Sulfid, eine farblose oder gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. Phosphor (62) und 1 Aeq. Schwefel (16) im Wasserbade und unter Wasser, ja es vereinigen sich die beiden Elemente zu demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser (Wicke). Es ist der flüssige Schwefelphosphor, den Böttger durch mehrtägige Digestion von Phosphor mit weingeistiger Kalilösung erhielt (siehe oben).

Das Semisulfid erstarrt noch nicht bei 0° C., aber etwas mehr erkältet bildet es ein Gewebe von weissen, halbdurchsichtigen, mikroskopischen Krystallen. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas lässt es sich destilliren, der Dampf ist farblos, das Destillat haftet nicht am Glase, sondern fliesst in abgerundeten Massen wie Oel in Wasser. Es löst in der Wärme (50° C.) Phosphor auf, beim Erkalten der Lösung bis auf + 30° scheidet sich aber der aufgelöste Phosphor in Krystallen aus An der Luft raucht es und der Phosphor oxydirt sich zu phosphoriger Säure, während der Schwefelgehalt immer zunimmt. Es entzündet sich leicht an der Luft, besonders wenn es von einem porösen Körper

eingesogen wird. Unter ausgekochtem Wasser lässt es sich aufbewahren, in lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor auf Kosten der Luft zu Phosphorsäure. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Schwefelwasserstoff, jedoch erfolgt die Zersetzung sehr langsam. Alkohol und Aether lösen es nicht auf, werden aber dadurch allmälig verändert. Fette und flüchtige Oele lösen es in geringer Menge, die Lösung leuchtet im Dunkeln. Schwefelkalium, KaS, zersetzt es, es nimmt den Schwefel auf und hinterlässt Phosphor. Mit einer Lösung von Kalihydrat oder Natronhydrat digerirt wird der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs sowohl des Wassers als auch des Alkalis zu Phosphorsäure oxydirt, während sich der Wasserstoff des Wassers und das Metall des Alkalis mit Schwefel vereinigen, so dass also, als Endresultat der Einwirkung, phosphorsaures Alkali, Alkalisulfhydrat und ein Polysulfuret des Alkalimetalls in der Flüssigkeit erhalten werden, während reiner Phosphor übrig bleibt.

Man hat das Semisulfid zur Bereitung der Zündmasse der Reibzündhölzer angewandt, anstatt des Phosphors (Seite 832).

Es ist oben gesagt worden, dass das Phosphorsemisulfid in zwei verschiedenen Zuständen auftreten könne; es giebt nämlich ausser dem eben beschriebenen flüssigen, farblosen Semisulfide, ein zinnoberrothes pulveriges Semisulfid. Man redet daher von einer rothen Modification des Semisulfids, wie man von einer rothen Modification des Phosphors redet.

Zur Darstellung des Semisulfids in der rothen Modification giebt Berzelius die folgende Anleitung. Man bringt in ein 6 bis 8 Zoll langes Glasrohr eine 2 Zoll hohe Schicht wasserfreies kohlensaures Natron, tropft auf dasselbe flüssiges Phosphorsulfid: PS (nicht Semisulfid), so dass es davon gelinde durchfeuchtet wird, verschliesst die Röhre mit einem Korke, durch welchen ein enges Glasrohr geht, um entwickeltes Gas abzuleiten, setzt sie in ein Sandbad, so dass der Sand die Salzmasse etwas überragt, und erhält sie längere Zeit hindurch bei einer Temperatur, durch welche Wasser, das sich in einem neben die Röhre gestellten Gefässe befindet, im Sieden bleibt. Der Inhalt der Röhre färbt sich zuerst, ohne zu schmelzen, gelb, dann röthet er sich am Boden und diese Röthung verbreitet sich immer mehr und mehr nach oben hin. Oben auf die Salzmasse legt sich ein weisses selbstentzündliches Sublimat von phosphoriger Säure, gebildet auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. Sobald man bemerkt, dass die Röthung nicht weiter hinaufschreitet, nimmt man die Röhre aus dem Sande und lässt sie völlig erkalten. Mittelst einer scharfen Feile macht man dann, ein Paar Linien unterhalb der obern Grenze des Rothen, einen Feilstrich, bricht die Röhre an dieser Stelle durch und wirft schnell die Stücke in Wasser, jedes in ein besonderes Gefäss, um die Entzündung, welche bei Berührung der Masse mit der Luft stattfindet, zu löschen. Aus der rothen Masse löst das Wasser Natriumsulfophosphit und ausserdem phosphorsaures und kohlensaures Natron und es bleibt ein rothes Pulver zurück, welches mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Filter, dass man auf Fliesspapier legt, an der Luft getrocknet wird. Dies ist die rothe Modification des Phosphorsemisulfids. Man muss sich hüten, dass demselben die geringste Spur von unverändertem flüssigen Phosphorsulfid beigemengt sei, weil es sich sonst beim Trocknen ohnfehlbar entzündet. War es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet, so entzündet es sich, auch wenn es frei von Phos-

phorsulfid ist, sehr leicht bei Zutritt der Luft, wahrscheinlich in Folge der Wärmeentwickelung, durch Condensation von Wasserdampf.

Bei Einwirkung von Hitze auf das Gemenge von kohlensaurem Natron und Phosphorsulfid entstehen also Natriumsulfophosphit und Phosphorsemisulfid, und letzteres tritt dabei in der rothen Modification auf. Ist die Menge des Phosphorsulfids zu gering, so erhält man Phosphor, und ist sie zu gross, so bekommt man andere rothe Verbindungen, die weniger Phosphor enthalten. Es ist daher nöthig, dass die Quantität innerhalb gewisser Grenzen liege, vor Allem aber, dass Phosphorsulfid nicht im Ueberschusse vorhanden sei. Steigt bei der Bereitung die Hitze zu hoch, so schwärzt sich die Masse, der Phosphor reducirt die Kohlensäure, und es bildet sich phosphorhaltige Kohle, gemengt mit phosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron, und mit Natriumpolysulfuret.

Das rothe Phosphorsemisulfid ist pulverförmig, schön und tief zinnoberroth. Unter Wasser lässt es sich aufbewahren, es besitzt also nicht die grosse Neigung, sich zu oxydiren, welche das flüssige Semisulfid auszeichnet. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, bekommt es eine dunklere Farbe, wird zuletzt schwarzbraun oder schwarz, nimmt aber beim Erkalten die rothe Farbe wieder an. Es vermindert sich dabei unaufhörlich, indem es sich verflüchtigt und in der Vorlage verdichtet sich eine farblose Flüssigkeit, welche das flüssige Semisulfid ist. Durch die Verwandlung in Dampf ist es also aus der rothen Modification in die gewöhnliche übergegangen, aber dies geschieht nicht eher, als bei einer Temperatur, die den Siedpunkt der letztern übersteigt. Salpetersäure von 1,22 specifischem Gewichte wirkt anfänglich nicht darauf, aber nach kürzerer oder längerer Zeit löst es sich plötzlich mit äusserster Heftigkeit; verdünnte Säure greift es erst in der Wärme an.

Mehr als wahrscheinlich enthält das flüssige Semisulfid den Phosphor in der farblosen, leicht entzündlichen Modification, das starre rothe Semisulfid den Phosphor in der rothen Modification; es liegt dann also der höchst interessante Fall vor, dass ein Element in seinen verschiedenen allotropischen Modificationen verschiedenartige Verbindungen bildet.

Phosphorsulfid (Einfach-Schwefelphosphor); Formel: PS oder P_2S. — In 100: Phosphor 66, Schwefel 34.

Dies Sulfid wird durch Zusammenschmelzen von gleichen Aequivalenten Phosphor und Schwefel (31 : 16) erhalten, also wie das Semisulfid. Es ist eine hellgelbe dickflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von widrigem Geruche. Bei einer Temperatur, welche das Semisulfid zum Erstarren bringt, bleibt es noch flüssig, stärker erkältet erstarrt es zu kleinen farblosen Krystallen. In sauerstofffreien Gasen lässt es sich unverändert destilliren. An der Luft wird es langsam oxydirt, es entsteht Rauch von phosphoriger Säure. Bei wenig erhöhter Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme und dickem Rauche. Auf einen porösen Körper getröpfelt erfolgt früher oder später die Entzündung bei gewöhnlicher Temperatur. Unter ausgekochtem, luftfreiem Wasser lässt es sich unverändert aufbewahren, in lufthaltigem Wasser tritt Zersetzung ein, das Wasser trübt sich von fein zertheiltem Schwefel. Gegen Alkohol, Aether, Oele verhält es sich wie das Semisulfid, und ebenso

wird es, wie dies, durch Alkalihydrat unter Bildung von phosphorsaurem Alkali, Sulfhydrat und Polysulfuret des Alkalimetalls, mit Zurücklassung von ein wenig Phosphor zerlegt. Schwefelkalium: KaS entzieht ihm ebenfalls Schwefel.

Das Sulfid hat den Charakter einer Sulfosäure, geht mit Sulfobasen (Sulfureten) Verbindungen ein, die Sulfohypophosphite (Sulfunterphosphorigsäure-Salze). Auf nassem Wege sind diese nicht zu erhalten. Giebt man das Sulfid zu wässrigen oder ammoniakalischen Lösungen von Metallsalzen, so entstehen sehr langsame Fällungen, welche Schwefelmetalle und Phosphorsulfid in unbestimmtem Verhältnisse enthalten, weil das gebildete Sulfohypophosphit allmälig von der Metallsalzlösung zersetzt wird, während sich der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds oxydirt. Aus Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde resultiren nur Schwefelmetalle. In einer Lösung von Kupferchlorür in Ammoniakflüssigkeit z. B. entsteht ein rothbrauner Niederschlag, in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorid ein schwarzbrauner Niederschlag von Sulfophosphit. In einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein schwarzgrauer Niederschlag, welcher grösstentheils Schwefelsilber ist.

Auf trocknem Wege vereinigt sich das Sulfid sehr leicht mit Metallsulfureten, aber es geht dabei in eine andere Modification über, welche der rothen Modification des Semisulfids entspricht. Das Mangansulfohypophosphit, aus welchem sich die rothe Modification des Sulfids darstellen lässt, ist auf folgende Weise zu erhalten. Man fällt ein Manganoxydulsalz mit Schwefelammonium, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet ihn und erhitzt ihn gelinde in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, so lange als Wasser und Schwefel davon abgehen, worauf man ihn in dem Gasstrome erkalten lässt. Das so in porösen Klumpen erhaltene Schwefelmangan bringt man in die mittlere von drei Kugeln, die in einer Entfernung von einem halben Zolle von einander an einer Glasröhre ausgeblasen sind, und durchfeuchtet es in derselben mittelst einer Pipette mit flüssigem Phosphorsulfid. Man befestigt die Kugelröhre hierauf sofort an einer Chlorcalciumröhre, welche mit einem Wasserstoffgas-Entwicklungs-Apparate in Verbindung steht, um die Luft so schnell als möglich durch Wasserstoffgas zu verdrängen, und erwärmt alsdann die mittlere Kugel äusserst gelinde mit einer Spirituslampe, worauf die Vereinigung des Phosphorsulfids mit dem Schwefelmangan unter solcher Wärmeentwicklung erfolgt, dass ein Ueberschuss des erstern mit Heftigkeit in beide Seitenkugeln getrieben wird. Durch anhaltendes aber sehr gelindes Erwärmen der dem Chlorcalciumrohre zunächst befindlichen Kugel treibt man das Phosphorsulfid in die mittlere Kugel und aus dieser dann auf gleiche Weise in die letzte. Nachdem aus der ersten und zweiten Kugel jede Spur des Sulfids entfernt ist, lässt man das entstandene gelbgrüne Mangansulfohypophosphit in dem Gasstrome erkalten.

Uebergiesst man das Mangansulfohypophosphit mit Salzsäure, so wird das Schwefelmangan zersetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und das Phosphorsulfid scheidet sich in der rothen Modification ab. Man wäscht es aus und trocknet es über Schwefelsäure.

Das rothe Phosphorsulfid ist trocken schön orangefarben, mit vorherrschendem Gelb. Es hat weder Geruch noch Geschmack. An der Luft,

so wie unter Wasser und Alkohol hält es sich unverändert. Beim Erwärmen wird es dunkler, fast schwarz, beim Erkalten kehrt die frühere Farbe zurück. In einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre der Destillation unterworfen, giebt es als Destillat das flüssige Sulfid. An der Luft erhitzt entzündet es sich erst bei einer Temperatur von nahezu 100° C. und brennt dann mit leuchtender Phosphorflamme. Verdünnte Kalilauge wirkt nicht darauf. Mit concentrirter Kalilauge übergossen, entwickelt es langsam nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. In der Wärme mit Kalilauge behandelt giebt es dieselben Zersetzungsproducte, welche das flüssige Sulfid liefert. Von Ammoniakflüssigkeit wird es in geringer Menge zu einer gelben Lösung aufgenommen.

Phosphortersulfid (Dreifach-Schwefelphosphor). — Formel: PS_3 oder P_2S_3. — In 100: Phosphor 39,2, Schwefel 60,8.

Wenn man gewöhnlichen Phosphor und Schwefel in dem Verhältnisse, in welchem sie in dem Tersulfide vorkommen, unter Wasser oder überhaupt bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur zusammenschmilzt, so entsteht das Tersulfid nicht, erst wenn die Temperatur erhöht wird, findet die chemische Vereinigung statt, aber unter heftiger und gefährlicher Explosion (Seite 897). Mittelst rothen Phosphors lässt sich aber das Tersulfid ohne Gefahr darstellen; man schmilzt Schwefel und rothen Phosphor in dem erforderlichen Verhältnisse in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas zusammen. Die chemische Vereinigung erfolgt ohne Explosion, aber unter so bedeutender Wärmeentwicklung, dass ein Theil der entstandenen Verbindung mit Heftigkeit sublimirt. Das so erhaltene Tersulfid ist eine graugelbe krystallinische Masse, mit freien Krystallen in den Höhlungen (Kékulé) [1]).

Serullas erhielt das Tersulfid, wie oben Seite 896 gesagt wurde, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorterchlorid (3 HS und PCl_3 geben 3 HCl und PS_3) und Berzelius stellte es durch Erhitzen von 1 Aeq. des rothen Phosphorsulfids (PS) mit 2 Aeq. Schwefel in einer Retorte dar. Auch hier erfolgt die Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung, aber ohne Explosion. Wird 1 Aeq. Mangansulfohypophosphit mit 2 Aeq. Schwefel in einer Retorte erhitzt, in einer sauerstofffreien Atmosphäre, so sublimirt Tersulfid (Berzelius).

Das Tersulfid ist mehr oder weniger rein gelb, geruchlos und geschmacklos. Es schmilzt leicht und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit Phosphorflamme. Ich will bemerken, dass eine Lösung von 1 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Schwefel in Schwefelkohlenstoff das Tersulfid nicht giebt, sondern die schwefelärmeren Sulfide. Durch Wasser, also auch feuchte Luft, wird es zersetzt; es entstehen Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure (PS_3 und 6 HO geben: 3 HS und 3 HO, PO_3). Aetzende Alkalien, auch Ammoniakflüssigkeit, lösen es leicht, die Lösungen sind gelb und Säuren fällen daraus eine blasse, fast weisse flockige Substanz, die sich nach dem Auswaschen und Trocknen weniger rasch an der Luft zersetzt. Berzelius lässt es unentschieden, ob dies die Folge eines veränderten Zustandes sei.

Das Tersulfid hat den Charakter einer Sulfosäure, ist sulfophosphorige

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CX, S. 310.

Säure. Seine Verbindungen mit den Sulfureten (Sulfobasen), die Sulfophosphite, entstehen, wenn ein Sulfohypophosphit mit der erforderlichen Menge Schwefel erhitzt wird. Sie enthalten, nach Berzelius, auf 1 Aeq. der Sulfosäure 2 Aeq. der Sulfobase, was die Ursache ist, dass bei der Darstellung auf angegebene Weise Phosphortersulfid sublimirt (siehe oben).

Phosphorquinquiessulfid (Phosphorpentasulfid, Fünffach-Schwefelphosphor, Phosphorpersulfid). — Formel: PS_5 oder P_2S_5. — In 100: Phosphor 27,9, Schwefel 72,1.

Auch dies Sulfid lässt sich nicht durch Zusammenschmelzen von Schwefel und gewöhnlichem Phosphor unterhalb 100° C. darstellen und wenn man stärker erhitzt, erfolgt die Vereinigung mit heftiger Explosion. Man erhält das Quinquiessulfid, wie das Tersulfid, durch Schmelzen des Schwefels mit rothem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas (siehe Tersulfid). Berzelius bereitete es durch Erhitzen der rothen Modification des Phosphorsulfids mit Schwefel (1 Aeq. und 4 Aeq. und einer sauerstofffreien Atmosphäre. Die Bildung erfolgt unter Wärmeentwicklung aber ohne Feuererscheinung und Explosion. Auch durch Erhitzen von 1 Aeq. Mangansulfohypophosphit und 4 Aeq. Schwefel erhielt er es sublimirt.

Das Quinquiessulfid ist blassgelb. Es lässt sich schmelzen und sublimiren. Geschmolzen erscheint es dunkel; bei langsamem Erkalten wird es krystallinisch. Sein Siedepunkt liegt höher als der des Schwefels (530° C.), der Dampf ist gelb. Von Schwefelkohlenstoff wird es gelöst und krystallisirt beim Verdampfen desselben. Von Wasser wird es wie das Tersulfid zerlegt, nur dass nicht phosphorige Säure, sondern Phosphorsäure entsteht (PS_5 und 8 HO geben 5HS und $3HO, PO_5$). In feuchter Luft verwandelt es sich allmälig in eine Masse von Schwefel und Phosphorsäure. Von Alkalilauge wird es leicht gelöst; die Lösungen sind blassgelb und Säuren fällen daraus Schwefel unter Entweichen von Schwefelwasserstoff; Lösungen der kohlensauren Alkalien lösen es bei niederer Temperatur unter Abscheidung von Schwefelflocken, aber bei 60° C. wird es vollständig aufgenommen, unter Entwicklung von Kohlensäuregas; beim Kochen entweichen gleichzeitig Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas.

Mit Sulfobasen giebt das Quinquiessulfid die Sulfophosphate, 1 Aeq. des Sulfids verbindet sich mit 2 Aeq. der Sulfobasen (Berzelius).

Phosphorsupersulfuret. — Mit diesem Namen kann man die Krystalle bezeichnen, welche sich aus den, durch Zusammenschmelzen von Schwefel und gewöhnlichem Phosphor im Wasserbade oder unterhalb 100° C. entstehenden schwefelreichen Gemischen beim Erkalten ausscheiden. Schmilzt man 2 Thle. Phosphor und 3 Thle. Schwefel zusammen, so entstehen isolirte Krystalle; nimmt man auf 2 Thle. Phosphor 5 Thle. Schwefel, so erstarrt das Ganze krystallinisch. Die Mutterlauge ist in allen Fällen Phosphorsulfid: PS; daher lassen sich die Krystalle auch erhalten, wenn man in diesem Sulfide Schwefel löst.

Die Krystalle sind den Schwefelkrystallen, wie diese aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff resultiren, sehr ähnlich, und man glaubte, dass sie Schwefel seien, bis Dupré sie für eine Verbindung von der Formel: PS_6 nahm (Seite 896). Ob sie am Ende doch nichts als

Schwefel sind, mit anhängendem Phosphorsulfide, will ich dahin gestellt sein lassen, wenigstens fand Berzelius eine andere Zusammensetzung für dieselben, als Dupré, nämlich eine der Formel: PS_{12} entsprechende, und Wicke erhielt aus flüssigem Gemische von Schwefel und Phosphor Schwefelkrystalle.

Die Krystalle rauchen an der Luft von anhängendem Sulfide, und auch die frischen, durch Zerklüften der Krystalle erzeugten Flächen rauchen. Man soll sie, zerstückt, auf Fliesspapier, unter einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Wasser stehen lassen, bis der Geruch nach Sulfid verschwunden ist. Die durch Oxydation des Sulfids entstandene Phosphorsäure und Schwefelsäure werden dann durch Wasser entfernt. Um der Luft Zutritt unter die Glocke zu gestatten, schiebt man an einer Seite einen kleinen Holzkeil unter. So behandelt sollen die Krystalle luftbeständig sein, sich schmelzen und destilliren lassen. Enthalten aber die Krystalle Phosphorsulfid, so kann bei der Destillation Explosion stattfinden, in Folge der Bildung von Quinquiessulfid. Gegen Alkalilösungen verhalten sich die Krystalle wie ein Gemenge von Schwefel und Phosphorsulfid; sie lösen zuerst Schwefel daraus, lassen Sulfid zurück, das dann später ebenfalls zersetzt wird.

Verbindung mit Selen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass für jede Verbindung des Schwefels mit Phosphor eine entsprechende des Selens mit Phosphor existirt, bis jetzt aber ist nur eine einzige Verbindung der beiden Elemente erhalten worden, das Quinquiesselenid.

Phosphorquinquiesselenid (Phosphorpentaselenid, Fünffach-Selenphosphor). — Formel: PSe_5 oder P_2Se_5.

Die Verbindung wird wie die entsprechende Schwefelverbindung des Phosphors dargestellt, nämlich durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. rothem Phosphor und 5 Aeq. Selen bis zum beginnenden Schmelzen; durch die Verbindungswärme kommt dann die Masse zum schmelzen. Das Product ist dunkelrothbraun, glasig; es muss gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, da es dadurch wie das Sulfid zersetzt wird (Carius [1]).

Verbindungen mit Chlor.

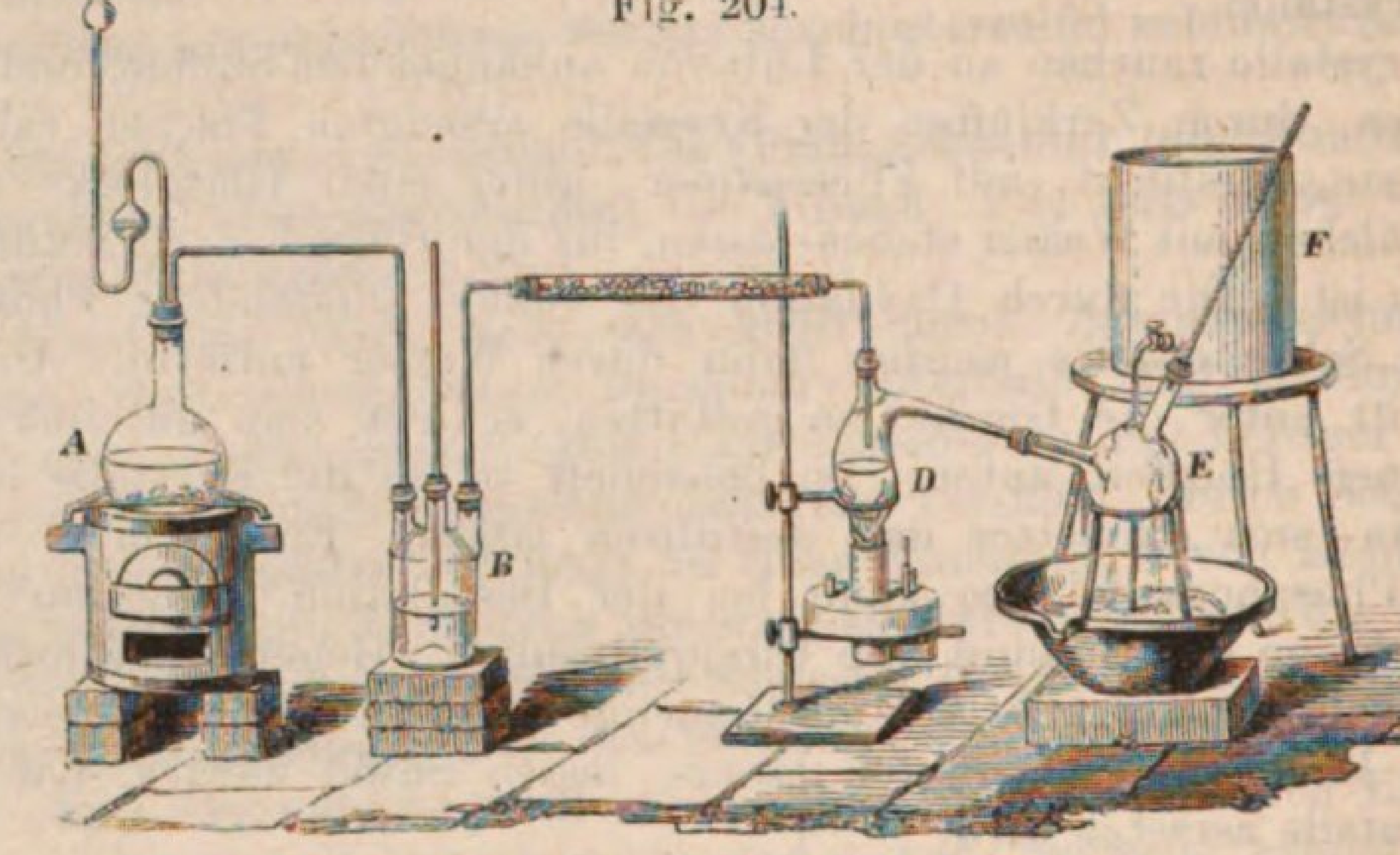
Mit Chlor verbindet sich der Phosphor sehr leicht direct und je nachdem der Phosphor oder das Chlor im Ueberschusse vorhanden ist, entsteht ein der phosphorigen Säure proportionales flüssiges Superchlorür, Terchlorid: PCl_3 oder ein der Phosphorsäure entsprechendes starres Superchlorid, Quinquieschlorid: PCl_5.

Phosphorsuperchlorür (Phosphorterchlorid; Phosphortrichlorid; Dreifach-Chlorphosphor. — Formel: PCl_3 oder Cl_3P; Aequivalent 137,5 oder 1718,75. — In 100: Phosphor 22,5, Chlor 77,5.

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CXXIV, S. 57.

Zur Darstellung dieses Chlorids wird operirt wie zur Darstellung des Schwefelsemichlorids (Seite 732) und auch derselbe Apparat benutzt. Fig. 204. Man bringt in die völlig trockne Retorte *D* etwas trocknen weissen

Fig. 204.



Sand und auf diesen abgetrockneten Phosphor, und lässt zu diesem das in *A* entwickelte, in *B* durch concentrirte Schwefelsäure geleitete, in der Chlorcalciumröhre vollständig getrocknete Chlorgas treten. Sobald die Luft aus dem Apparate durch das Chlorgas verdrängt ist, erwärmt man die Retorte; die chemische Vereinigung des Chlors mit dem Phosphor erfolgt dann unter Lichtentwicklung und das entstehende Chlorid destillirt in die trockne, durch Wasser gekühlte Vorlage. Wenn man das Chlorgas nicht überschüssig zuleitet und die Retorte so stark erhitzt, dass das Gas stets mit überschüssigem Phosphordampf zusammentrifft, so entsteht wesentlich nur das flüssige Superchlorür, nichts von dem starren Superchlorid. Es zeigt sich an der Mündung des Gasleitungsrohrs, in der Retorte, eine kleine grünliche Flamme; es findet gleichsam eine Verbrennung des Chlorgases in dem Phosphordampfe statt. Der Sand am Boden der Retorte verhütet das Zerspringen derselben. Eine kleine Menge rother Substanz, vielleicht rother Phosphor, setzt sich fast immer an der Wölbung der Retorte an.

Die Operation wird unterbrochen, ehe der Phosphor ganz verschwunden ist. Das flüssige Product in der Vorlage kann etwas Phosphor oder etwas von dem starren Chloride enthalten; man rectificirt es bei gelinder Wärme, eventuell nachdem man es mit Phosphor digerirt hat.

Das Phosphorsuperchlorür ist eine wasserhelle, dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von 1,616 specifischem Gewicht bei 0° C. (Pierre). Sein Siedepunkt liegt bei 78° C. Das specifische Gewicht des Dampfes ist von Dumas 4,79 gefunden. In der Weingeistflamme oder Gasflamme lässt es sich entzünden und verbrennt mit heller Phosphorflamme. Es raucht an der Luft, indem es durch deren Feuchtigkeit zu Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure zersetzt wird; daher riecht es nach Chlorwasserstoffsäure, und röthet es feuchtes Lackmuspapier. In Wasser sinkt es zu Boden, bald aber beginnt die Zersetzung, es entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Lösung von Chlorwasserstoff-

säure und phosphoriger Säure (PCl_3 und $6HO$ geben: $3HCl$ und $3HO,PO_3$), aus welcher erstere durch Eindampfen der Lösung entfernt werden kann, so dass wasserhaltige phosphorige Säure zurückbleibt (Seite 840).

Das Superchlorür löst Phosphor in grosser Menge auf und wird von Schwefelkohlenstoff und Benzin gelöst. Von Chlorgas wird es in Superchlorid verwandelt. Mit Phosphorwasserstoff zersetzt es sich zu Chlorwasserstoffsäure und Phosphor; der letztere scheidet sich gelb ab und röthet sich am Lichte schnell. Mit Schwefelwasserstoff setzt es sich um zu Chlorwasserstoffsäure und Phosphortersulfid. Es absorbirt trocken Ammoniakgas unter bedeutender Wärmeentwicklung, so dass das Product der Reaction wieder zersetzt werden kann. (Siehe Verbindungen mit Stickstoff.)

Die Zusammensetzung des Superchlorürs ergiebt sich aus der Menge Chlorwasserstoffsäure, welche bei der Zersetzung einer gewogenen Menge desselben durch Wasser auftritt. Der Chlorgehalt der entstandenen Chlorwasserstoffsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd ermittelt. Pelouze berechnete aus der so ausgeführten Analyse des Superchlorürs das Aequivalent des Phosphors (Seite 828). Auch der Phosphorgehalt des Terchlorids lässt sich bestimmen; man verwandelt die bei der Zersetzung durch Wasser entstandene phosphorige Säure in Phosphorsäure (durch Chlor) und fällt diese durch Magnesiaflüssigkeit.

Der Formel: PCl_3 entspricht 1 Vol. Phosphordampf und 6 Vol. Chlorgas wenn $H = 1 = 2$ Vol.

Nun wiegen:

1 Vol. Phosphordampf	4,28
6 Vol. Chlorgas	14,70
Summe der Gewichte	18,98.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Superchlorürs ist, wie oben gesagt, 4,79 gefunden worden; die Zahl 18,98 ist das Vierfache dieser Zahl $\left(\frac{18,98}{4} = 4,74\right)$, es geben also 1 Vol. Phosphordampf und 6 Vol. Chlorgas 4 Vol. Superchlorürdampf, das Aequivalentvolumen des Dampfes ist 4, also normal.

Der Formel: PCl_3 entspricht $^1/_2$ Vol. Phosphordampf und 3 Vol. Chlorgas, wenn $H = 1 = 1$ Vol. Die Summe der Gewichte ist dann 9,49; $^1/_2$ Vol. Phosphordampf und 3 Vol. Chlorgas geben 2 Vol. Terchloriddampf, das ist 1 Aequivalentvolumen.

Schreibt man die Formel für das Superchlorür: Cl_3P, so erscheint es als Phosphorwasserstoff, in welchem der Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

Phosphorsuperchlorid (Phosphorquinquieschlorid, Phosphorpentachlorid, Fünffach-Chlorphosphor, Phosphorperchlorid). — Formel: PCl_5; Aequivalent 208,5 oder 2606,25. — In 100: Phosphor 14,88, Chlor 85,12.

Man erhält dies starre Chlorid des Phosphors durch Einwirkung von Chlorgas auf das flüssige Chlorid, das Terchlorid. Man bringt das letztere in einen Kolben und lässt einen lebhaften Strom getrocknetes Chlorgas eintreten. Das Gas wird anfangs so begierig aufgenommen, dass Abkühlung des Kolbens nöthig werden kann. Das flüssige Chlorid verwandelt sich nach und nach in das starre Chlorid; die Umwandlung ist bewirkt,

wenn nach dem Verkorken des Kolbens und Schütteln, über dem Producte noch gelbes Chlorgas sich befindet. Es dauert ziemlich lange bis die letzten Spuren des Superchlorürs zu Superchlorid werden; durch gelindes Erwärmen des Kolbens gegen das Ende des Processes lässt sich die Umwandlung beschleunigen.

Brodie und Carius stellen das starre Chlorid dar, indem sie trocknes Chlorgas in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff leiten (1 Phosphor, 5 bis 6 Schwefelkohlenstoff). Es scheidet sich, in dem Maasse als es entsteht, in Krystallen aus. Man erinnere sich, dass das anfangs entstehende Superchlorür löslich ist in Schwefelkohlenstoff; das Superchlorid ist nicht löslich darin.

Das Superchlorid tritt entweder als weisse krystallinische Masse oder in rhombischen Krystallen auf. Es sublimirt ohne zu schmelzen schon bei 100° C. Unter verstärktem Drucke schmilzt es gegen 148° C. Durch Erstarren, nach dem Schmelzen, erhält man es als durchscheinende Krystallmasse. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 3,65 gefunden worden (siehe unten). Uebrigens verhält es sich ähnlich dem Superchlorüre. Es raucht an der Luft, in Folge der Zersetzung durch deren Feuchtigkeit, und brennt in der Flamme. Von Wasser wird es unter heftiger Erhitzung zersetzt, es entstehen Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure (PCl_5 und $8HO$ geben: $5HCl$ und $3HO,PO_5$). Aus der Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure lässt sich leicht die Zusammensetzung finden (siehe Superchlorür). Bei niederer Temperatur nimmt das starre Chlorid Ammoniakgas nicht auf, aber bei weniger guter Abkühlung desselben erfolgt lebhafte Absorption unter starker Wärmeentwickelung (siehe Verbindungen mit Stickstoff). Die Einwirkung des Superchlorids auf anorganische Säuren hat Schiff [1]) untersucht.

Das Phosphorsuperchlorid geht mit Chloriden vieler Metalle und mancher Nichtmetalle Verbindungen ein, so mit Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid, Chlorselen, Chlorjod. Es ist also eine Chlorosäure. Baudrimont, Weber, auch Casselmann [2]) haben sich mit diesen Verbindungen beschäftigt. Sie sind alle starr, flüchtig, sublimirbar, bisweilen durch Hitze zersetzbar, rauchen an der Luft und werden durch Wasser zersetzt. Man erhält sie direct aus dem Phosphorsuperchloride und den betreffenden Chloriden, oder indem man die betreffenden Elemente auf das Superchlorid einwirken lässt. — Im letztern Falle giebt das Superchlorid Chlor ab, wird zu Superchlorür, das, so wie ein etwaiger Ueberschuss von Superchlorid, durch längeres Erhitzen bei 160 bis 180° C. weggetrieben werden kann. Die Verbindung mit den Metallchloriden sind bei diesen beschrieben. Die Verbindung mit Selenbischlorid entspricht der Formel: $SeCl_2,PCl_5$; sie ist kalt orangefarben, heiss prächtig carminroth, flüchtig bei 220° C. Die Verbindung mit Chlorjod ist nach der Formel: JCl,PCl_5 zusammengesetzt, sie tritt in orangefarbenen Nadeln auf, die höchst ätzend sind, die Haut durchbohren.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 111 u. Bd. CVI, S. 116.

[2]) Baudrimont, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 300, auch über die Einwirkung von Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Jod auf das Chlorid. Ferner Ebendas. Bd. LXXXVIII, S. 78; Weber, Ebendas. Bd. LXXVII, S. 65; Casselmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd LXXXIII, S. 258.

Der auf oben angegebene Weise gefundenen Formel für unser Chlorid: PCl_5, entsprechen 1 Vol. Phosphordampf und 10 Vol. Chlorgas, wenn H = 1 = 2 Vol.

Nun wiegen:

1 Vol. Phosphordampf	4,28
10 Vol. Chlorgas	24,50
Summa der Gewichte	28,78.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Chlorids ist 3,66 gefunden worden; diese Zahl ist $^1/_8$ von 28,78 $\left(\frac{28,78}{8} = 3,6\right)$; es geben also 1 Vol. Phosphordampf und 10 Vol. Chlorgas 8 Vol. Chloriddampf; das Aequivalentvolumen des Superchlorids ist 8. Dies ist eine aussergewöhnliche Zahl, welche dafür spricht, dass das Chlorid nicht unzersetzt verdampft, sondern in Superchlorürdampf und Chlorgas zerfällt, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. 8 Vol. sogenannter Dampf von Superchlorid sind ein Gemenge von 4 Vol. Superchlorürdampf und 4 Vol. Chlorgas; das Superchlorid wird in hoher Temperatur dissociirt wie man sagt (Seite 248 und bei Salmiak II, 2, S. 434).

Es ist kaum nöthig, zu sagen, dass, wenn H = 1 = 1 Vol., die Formel: PCl_5 $^1/_2$ Vol. Phosphordampf und 5 Vol. Chlorgas entspricht. Man erhält dann für das Aequivalentvolumen die anomale Zahl 4 (siehe bei Terchlorid).

Phosphoroxychlorid (Phosphoracichlorid). — Formel: PCl_3O_2 oder $PCl_3\Theta$; Aeq. 153,5 oder 1918. — In 100: Phosphor 20,19, Chlor 69,38, Sauerstoff 10,43.

Lässt man Phosphorsuperchlorid in einer schlecht verschlossenen Flasche stehen, so wird es allmälig flüssig und es entweicht viel Chlorwasserstoffsäuregas, es ist dann durch die Feuchtigkeit der Luft in Oxychlorid umgewandelt (PCl_5 und 2 HO geben: 2 HCl und PCl_3O_2). Destillirt man die Flüssigkeit, nachdem fast alles Superchlorid verschwunden ist, so geht, wenn der Siedepunkt auf 110° C. gestiegen ist, das Oxychlorid über.

Bequemer erhält man das Oxychlorid, nach Gerhardt[1]), durch Destillation eines Gemenges von 2 Thln. Phosphorsuperchlorid und 1 Thl. vollkommen trockner Oxalsäure (C_2HO_4):

PCl_5 und $2(C_2HO_4)$ geben: PCl_3O_2 und 2 HCl und 2 CO und 2 CO_2.

Das Destillat besteht nur aus dem Oxychloride, da alle übrigen Zersetzungsproducte gasförmig sind.

Als Nebenproduct gewinnt man es bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf verschiedene organische Säuren behufs der Darstellung von Chlorverbindungen des Radicals der Säure. Benzoësäure (Benzoylsäure) mit Superchlorid destillirt, giebt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas, das Oxychlorid und Chlorbenzoyl, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden:

$HO,C_{14}H_5O_3$ und PCl_5 geben: HCl und $C_{14}H_5O_2Cl$ und PCl_3O_2.

Nach Bloch und Schiff lässt sich das Oxychlorid durch Vermischen von 2 Aeq. wasserfreier Phosphorsäure und 3 Aeq. Phosphorsuperchlorid darstellen: $2PO_5$ und $3PCl_5$ geben: $5PCl_3O_2$.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 67.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Sein specifisches Gewicht ist bei 12° C. 1,7; der Siedepunkt liegt bei 110° C. An der Luft raucht es, in Folge der Zersetzung durch die Feuchtigkeit; es liefert nämlich mit Wasser unter starker Erhitzung Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure (PCl_3O_2 und 6HO geben: 3HO, PO_5 und 3HCl). Mit Ammoniak giebt es eine starre weisse Verbindung (Wurtz [1]), und mit Metallchloriden geht es Verbindungen ein (Casselmann [2]).

Das Phosphoroxychlorid ist ein werthvolles Material zur Darstellung der wasserfreien organischen Säuren (Anhydride der organischen Säuren) geworden. Lässt man z. B. das Oxychlorid auf essigsaures Natron bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entstehen metaphosphorsaures Natron und Chloracetyl:

3 (NaO, $C_4H_3O_3$) und PCl_3O_2 geben: $C_4H_3O_2Cl$ und 2 ($C_4H_3O_3$) und 2 NaCl
essigsaures Natron — Chloracetyl — Essigsäureanhydrid
und NaO, PO_5.

Nimmt man mehr essigsaures Natron, so resultirt nur Essigsäureanhydrid, nicht zugleich Chloracetyl:

4 (NaO, $C_4H_3O_3$) und PCl_3O_2 geben: 4 ($C_4H_3O_3$) und 3 NaCl und NaO, PO_5 [3]).

Für die Constitution der Verbindung gilt das, was Seite 736 über die Constitution der Schwefeloxychloride gesagt worden ist. Die Verbindung kann betrachtet werden als Phosphorsuperchlorid, worin 2 Aeq. Chlor durch 2 Aeq. Sauerstoff vertreten sind, oder als Phosphorsäure (anhydrid), in welcher 3 Aeq. Sauerstoff durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind, also als: $P\begin{matrix}Cl_3\\O_2\end{matrix}$. Schreibt man die Formel $(PO_2)Cl_3$ oder $(P\Theta)Cl_3$, so erscheint die Verbindung als das Chlorid des Radicals, das man nach der Typentheorie für das Radical der (dreibasischen) Phosphorsäure nimmt, des Phosphoryls (S. 850). Diese Formel hält Geuther nicht für zulässig, weil die Verbindung bei der Einwirkung auf die Salze organischer Säuren nicht Phosphorsäure-Salze liefert, sondern, wie gesagt, Metaphosphorsäure-Salze. Nach Geuther und auch nach Casselmann ist die Verbindung ein Acichlorid, eine Verbindung von Chlorid und Säureanhydrid: $2\,PO_5 + 3\,PCl_5$, für welches sie Berzelius nahm. Man kommt zu dieser Formel durch Verfünffachung der obigen Formel. Schiff [4]) hält diese Ansicht für unzulässig, weil die Verbindung direct aus Phosphorsäureanhydrid und Superchlorid sich bildet; die Reaction müsse hier wie zwischen Schwefligsäureanhydrid und Phosphorsuperchlorid sein.

Phosphorsulfochloride. — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorsuperchlorid erhielt zuerst Serullas das flüssige, dem Phosphoroxychloride entsprechende Phosphorsulfochlorid: PCl_3S_2. Man bringt das Superchlorid in einen mit trocknem Schwefelwasserstoffgase gefüllten Ballon, oder leitet Schwefelwasserstoffgas über das in einer Kugelröhre befindliche Superchlorid und reinigt das flüssige Product durch Destillation. Das Sulfochlorid entsteht auf folgende Weise:

2 HS und PCl_5 geben: 2 HCl und PCl_3S_2,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 246. — [2]) Ebend. Bd. XCVIII, S. 213. — [3]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 113. Auch Ritter, Ebendas. Bd. XCV, S. 208. Béchamp und Saintpierre, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 81. Gerhardt glaubte, es entstehe Phosphorsäure-Salz, nicht Metaphosphorsäure-Salz. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 64. — [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 117.

also genau wie das Oxychlorid bei der Einwirkung von Wasser auf das Superchlorid.

Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Schwefelmetallen, z. B. Schwefelantimon, Schwefelblei, auf das Phosphorsuperchlorid, z. B.:

$$2\,SbS_3 \text{ und } 3\,PCl_5 \text{ geben: } 2\,SbCl_3 \text{ und } 3\,PCl_3S_2,$$

und lässt sich, nach Baudrimont[1]), auf diesem Wege leicht darstellen. Man bringt 172 Thle. Phosphorsuperchlorid in einen 2 bis 3 Liter fassenden Ballon und streut 115 Thle. gepulvertes Schwefelantimon ein, getheilt in 5 bis 6 Portionen. Nach dem Einbringen der ersten Portion erfolgt die Reaction erst nach einigen Augenblicken, dann aber schreitet sie rasch vor, in Folge der Wärmeentwickelung, und es ist erforderlich, den Hals des Ballons mit einem nassen Tuche zu kühlen. Man muss den Ballon während der Operation stark schütteln und die Flüssigkeit über die Wand desselben verbreiten; die Reaction ist beendet, wenn das Schwefelantimon unverändert bleibt. Das flüssige Product wird bei 125 bis 128° C. aus einer trocknen Retorte destillirt. Von gleichzeitig übergegangenem Antimonchlorid (auch Arsenchlorid, wenn das Schwefelantimon arsenhaltig war), so wie von Phosphoroxychlorid, befreit man es dadurch, dass man es in einem mit Eis gekühlten Ballon mit verdünnter Lösung von Schwefelnatrium schüttelt, durch einen Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit trennt, durch Schütteln mit Chlorcalcium trocknet und destillirt.

Wöhler und Hiller[2]) erhielten das Sulfochlorid bei der Einwirkung von Phosphor auf Schwefelsemichlorid.

Das Phosphorsulfochlorid ist eine ziemlich bewegliche farblose Flüssigkeit von 1,631 specif. Gewicht bei 22° C. Sein Dampf reizt die Augen stark, riecht reizend aromatisch. Sein Siedepunkt liegt bei 124° C., der Dampf ist schwer entzündlich. Es raucht an der Luft, wird aber durch Wasser weit langsamer als das Oxychlorid zersetzt (worauf sich die oben angegebene Reinigung gründet); es liefert bei der Zersetzung Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff: (PCl_3S_2 und $8\,HO$ geben: $3\,HO, PO_5$ und $3\,HCl$ und $2\,HS$).

Für die Constitution der Verbindung gilt das, was bei Phosphoroxychlorid über dessen Constitution gesagt ist.

Wenn man Phosphorsulfochlorid in einer Retorte mit überschüssiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt, so tritt eine starke Reaction ein, in Folge der etwas des Sulfochlorids überdestillirt. Beim Erkalten, nach beendeter Reaction, resultirt eine krystallinische Masse, welche, durch Abtropfen von der Mutterlauge befreit, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, glänzend sechsseitige Tafeln eines Salzes liefert, das Wurtz[2]), der es zuerst erhielt, nach der Formel: $3\,NaO, PO_3S_2 + 24\,aq$, zusammengesetzt fand. Das Salz ist also das Natronsalz einer dreibasischen Säure, welche der Phosphorsäure entspricht, an der Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Schwefel enthält. Wurtz nannte sie deshalb Schwefelphosphorsäure. Bei der Entstehung des Natronsalzes hat also das Natrium des Natronhydrats 3 Aeq. Sauerstoff gegen 3 Aeq. Chlor des Phosphorsulfochlorids ausgetauscht:

$$6\,NaO \text{ und } PCl_3S_2 \text{ geben: } 3\,NaO, PO_3S_2 \text{ und } 3\,NaCl.$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 301. Auch Weber, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 65.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 274.

Die Lösung des Natriumsalzes reagirt stark alkalisch, giebt mit Calcium-, Barium-, Strontium-Salzen Niederschläge von entsprechenden unlöslichen Salzen. Das Bleisalz, ebenfalls unlöslich, ist anfangs weiss, wird aber nach einigen Stunden schwarz; es entsteht Schwefelblei.

Die schwächsten Säuren machen aus dem Natriumsalze die Säure frei, aber diese zersetzt sich mit Wasser, in der Hitze augenblicklich, in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff:

$$3\,HO, PO_3S_2 \text{ und } 2\,HO \text{ geben: } 3\,HO, PO_5 \text{ und } 2\,HS.$$

Die Säure gleicht, wie man sieht, durch ihre Unbeständigkeit der unterschwefligen Säure und steht in der That zu der Phosphorsäure in ähnlicher Beziehung, wie die unterschweflige Säure zur Schwefelsäure. Es ist Seite 586 gesagt worden, dass sich die unterschweflige Säure als Schwefelsäure betrachten lasse, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Schwefel vertreten, als Thioschwefelsäure: $S{}^{O_2}_{S}$; unsere Säure ist Thiophosphorsäure: $P{}^{O_3}_{S_2}$.

Chlor, Brom, Jod zersetzen das Natriumsalz; es entsteht Phosphorsäure-Salz und Schwefel wird ausgeschieden.

Ausser dem oben beschriebenen Sulfochloride des Phosphors sollen noch andere Verbindungen von Phosphor, Chlor und Schwefel erhalten worden sein. So giebt H. Rose an, dass bei dem Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in Schwefelsemichlorid ein gelblicher zäher Syrup entstehe, der Formel: PCl_2S_{10} entsprechend (H_3P und $5\,S_2Cl$ geben: PCl_2S_{10} und $3\,HCl$). Wasser zersetzt das Product, es scheidet sich Schwefel aus und es werden Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure gebildet. Gladstone[1]) sagt, dass er die Verbindung: PCl_5S_4 durch Einwirkung von Schwefel auf Phosphorsuperchlorid erhalten habe. Die Formel lässt sich schreiben: $2\,SCl, PCl_3S_2$, nach welcher sie eine Verbindung von Phosphorsulfochlorid mit Schwefelchlorid ist. Weber kam auf diesem Wege nur zu Gemengen, und Baudrimont giebt an, dass bei der Einwirkung von Schwefel auf Phosphorsuperchlorid das Phosphorsulfochlorid entstehe.

Verbindungen mit Brom.

Mit Brom verbindet sich der Phosphor in gleicher Weise direct wie mit Chlor und je nach dem Verhältnisse, in welchem man die beiden Elemente zusammenbringt, entsteht entweder das flüssige Phosphorsuperbromür, das Terbromid: PBr_3, oder das starre Superbromid, das Quinquiesbromid: PBr_5. Die Reaction bei der Vereinigung ist äusserst heftig, man muss deshalb sehr vorsichtig arbeiten, es kann sonst eine gefährliche Explosion stattfinden.

Phosphorsuperbromür (Phosphorterbromid, Phosphortribromid; Dreifach-Bromphosphor). — Formel: PBr_3. — In 100: Phosphor 11,44, Brom 88,56.

Will man dies Bromid direct darstellen, so darf man den Phosphor

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 245. — [2]) Ebend. Bd. LXXIV, S. 88.

nur in äusserst kleinen Stückchen nach und nach in das trockne und erkältete Brom eintragen, bis eine farblose Flüssigkeit, das Bromid, entstanden ist. Nach H. Rose bringt man trocknen Phosphor, der sich in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre befindet, in eine Flasche, auf deren Boden etwas Brom gegossen ist und lässt so den Bromdampf allmälig auf den Phosphor wirken. Um das erhaltene Product von etwa aufgelöstem Phosphor oder von entstandenem Superbromid zu befreien, destillirt man es, in letzterm Falle, nachdem es einige Zeit über Phosphor gestanden.

Am bequemsten bereitet man das Terbromid, indem man eine gewogene Menge von Phosphor in Schwefelkohlenstoff löst und zu dieser erkälteten Lösung tropfenweise die erforderliche Menge Brom giebt. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt, das rückständige Bromid destillirt.

Das Phosphorsuperbromür ist eine farblose Flüssigkeit von 2,925 specif. Gewicht. Es siedet bei 175° C. und erstarrt noch nicht bei — 14° C. (Pierre). Es raucht an der Luft, um so mehr, je feuchter diese ist, es wird durch Wasser zerlegt unter Bildung von phosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure, woraus sich seine Zusammensetzung ergiebt und berechnen lässt (Seite 905).

Phosphorsuperbromid (Phosphorquinquiesbromid, Phosphorpentabromid, Fünffach-Bromphosphor). — Formel: PBr_5. — In 100: Phosphor 7,19, Brom 92,81.

Das Superbromid des Phosphors wird wie das Superbromür dargestellt, unter Anwendung der seiner Formel entsprechenden Mengen von Phosphor und Brom, am besten also durch Lösen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und Zutröpfeln der erforderlichen Menge Brom. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt. Es versteht sich von selbst, dass man es auch aus dem Superbromür und Brom bereiten kann.

Das Phosphorsuperbromid ist starr, gelb, schmilzt beim Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit, die, erkaltend, rhomboidale Krystalle liefert, giebt beim stärkeren Erhitzen rothen Dampf, der sich zu gelben Nadeln verdichtet. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure, verhält sich also ganz wie das Superchlorid. Aus der Menge der Zersetzungsproducte ergiebt und berechnet sich seine Zusammensetzung (Seite 906).

Phosphoroxybromid. Formel: PBr_3O_2. — In 100: Phosphor 11,1, Brom 83,3, Sauerstoff 5,5.

Diese dem Phosphoroxychloride entsprechende Verbindung entsteht unter denselben Umständen, unter denen sich dies bildet. Als Gladstone[1]) Phosphorsuperbromid in feuchter Luft zerfliessen liess (Seite 907), die entstandene röthlich gelbe Flüssigkeit durch Erhitzen von Brom und der Bromwasserstoffsäure befreite, erhielt er eine bei etwa 180° C. destillirende farblose Flüssigkeit, die er für das Oxybromid nahm. Nach Ritter[2]) ist dieselbe aber nicht das reine Oxybromid; er bekam dasselbe rein beim Erhitzen von 1 Aeq. Phosphorsuperbromid mit 1 Aeq. Essigsäurehydrat (Essigsäure), behufs der Bereitung von Bromacetyl (Seite 907). Man giebt das Superbromid in eine Retorte und setzt nach und nach das Essigsäure-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 40. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 210.

hydrat in kleinen Portionen zu. Es findet jedesmal Aufbrausen statt, in Folge des Entweichens von Bromwasserstoffsäuregas, und es destillirt ein grosser Theil des Bromacetyls über. Der Rest von diesem (es siedet bei 81° C.) treibt man durch Erhitzen aus, dann destillirt man das bei 195° C. siedende Oxybromid über. Oder man trennt die beiden Verbindungen durch fractionirte Destillation, wenn man anfangs Alles überdestillirt hat.

Das Phosphoroxybromid ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, eine grossblättrige Krystallmasse, die bei 45 bis 46° C. schmilzt und, wie schon gesagt, bei 195° C. siedet. Sein specifisches Gewicht ist 2,822. Es wird durch Wasser langsam zu Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure zerlegt, aus deren Menge sich die Zusammensetzung finden lässt.

Phosphorsulfobromid. Formel: PBr_3S_2. Baudrimont hat dasselbe erhalten, auf die Weise wie das Sulfochlorid; er sagt aber, dass es nicht so beständig als dies und weit schwieriger darzustellen sei.

Verbindungen mit Jod.

Auch mit Jod vereinigt sich der Phosphor leicht direct; der Act der Vereinigung ist zwar von Wärmeentwickelung begleitet, aber Feuererscheinung zeigt sich dabei nicht. Zwei bestimmte Verbindungen sind zu erhalten, das Phosphorjodid, Bisjodid: PJ_2, und das Superjodür, Terjodid: PJ_3; das dem Superchloride und Superbromide entsprechende Quinquiesjodid: PJ_5 hat noch nicht dargestellt werden können, es müsste denn die durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Phosphor und 5 Aeq. Jod entstehende Masse dies Superjodid sein, von welcher Graham allerdings sagt, dass sie durch Zerlegung mit Wasser Phosphorsäure gebe.

Phosphorjodid (Phosphorbisjodid, Zweifach-Jodphosphor). — Formel: PJ_2. — In 100: Phosphor 10,9, Jod 89,1.

Von Corenwinder[1]) zuerst dargestellt und auf folgende Weise zu erhalten. Man löst 1 Aeq. Phosphor in Schwefelkohlenstoff und trägt in die Lösung 2 Aeq. Jod ein. Es entsteht eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit orangefarben wird. Wird diese Flüssigkeit durch Schnee abgekühlt, oder auch nur in kaltes Wasser gestellt, so füllt sich nach einigen Stunden das Gefäss mit Krystallen des Jodids, die besonders schön auftreten, wenn man mit nicht zu kleinen Mengen arbeitet. 2,6 Grm. Phosphor, 20,34 Grm. Jod, 60 bis 75 CC. Schwefelkohlenstoff gaben Corenwinder ein gutes Resultat. Die Mutterlauge, durch Destillation von dem Schwefelkohlenstoff befreit, liefert einen Rückstand von der Farbe der Krystalle, ohne dass sich Jod oder Phosphor ausscheidet. Um die Krystalle von anhängendem Schwefelkohlenstoff zu befreien, leitet man im Wasserbade einen langsamen Strom trockner Luft über dieselben.

Die Krystalle des Jodids sind sehr abgeplattete, biegsame, hell orangerothe Prismen von einigen Centimetern Länge. Sie schmelzen bei 110° C. zu einer schön hellrothen Flüssigkeit. Von Wasser werden sie zersetzt, es scheidet sich Phosphor in gelben Flocken aus und es entstehen Jod-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 79.

wasserstoffsäure und phosphorige Säure. Wird eine gewogene Menge des Jodids auf diese Weise zersetzt, durch die Flüssigkeit Chlorgas geleitet, um den Phosphor und die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, so ergiebt sich aus der, durch Fällen mit Magnesiaflüssigkeit zu bestimmenden Menge dieser Säure, der Gehalt an Phosphor und so die Zusammensetzung des Jodids.

Phosphorsuperjodür (Phosphorterjodid, Dreifach-Jodphosphor). — Formel: PJ_3. — In 100: Phosphor 7,52, Jod 92,48.

Wenn man die Lösung von 1 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff, durch Verdampfen, bei Ausschluss der Luft, sehr concentrirt und sie hierauf in eine Kältemischung aus Schnee oder Eis und Kochsalz stellt, dann erst entstehen in derselben Krystalle des Superjodürs. Die Krystalle sind dunkelroth, sehr löslich in Schwefelkohlenstoff; sie müssen deshalb sogleich von der Mutterlauge getrennt werden. Durch Trocknen in einem Luftstrome bei 50 bis 60° C. lassen sie sich von Schwefelkohlenstoff befreien. Schmilzt man sie nunmehr, so entstehen beim Abkühlen grosse Prismen.

Das krystallisirte Superjodid ist sehr zerfliesslich; es zersetzt sich in feuchter Luft augenblicklich. Sein Schmelzpunkt liegt etwas unter 55° C. Beim Erhitzen siedet es unter Verlust von Jod. Mit Wasser liefert es Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure unter Ausscheidung orangegelber Flocken, was allerdings auffallend. Seine Zusammensetzung ist wie die des Jodids ermittelt worden (Corenwinder).

Verbindungen mit Stickstoff.

Ob eine Verbindung von Phosphor mit Stickstoff gekannt ist, ein Stickstoffphosphor, ist zweifelhaft; dagegen ist eine Reihe von Verbindungen gekannt, welche Phosphor, Stickstoff und verschiedene andere Elemente, so Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff enthalten.

Lässt man trocknes Ammoniakgas zu stark erkältetem Phosphorsuperchlorür treten, so entsteht eine farblose starre Masse. Nach H. Rose nimmt 1 Aeq. des Superchlorürs 5 Aeq. Ammoniak auf, nach Perry 4 Aequivalente. Zur Zeit, wo man glaubte, dass das Ammoniak Verbindungen mit Chloriden eingehe, nannte man das Product Phosphorsuperchlorür-Ammoniak. Es ist offenbar ein Gemenge verschiedener, durch gegenseitige Einwirkung entstandener Zersetzungsproducte der beiden Körper. Wird das Superchlorür nicht hinreichend abgekühlt, so treten in Folge bedeutender Temperaturerhöhung andere Producte auf.

Auf stark erkältetes Phosphorsuperchlorid wirkt Ammoniakgas fast gar nicht, aber bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gas rasch aufgenommen, unter starker Wärmeentwickelung. Es entsteht ein starres weisses Product, das früher Phosphorsuperchlorid-Ammoniak genannt wurde und, nach H. Rose, auf 1 Aeq. Superchlorid 5 Aeq. Ammoniak enthält. Die vollständige Umwandlung in das Product erfolgt nur, wenn man während der Operation die starre weisse Masse von Zeit zu Zeit zerreibt und von Neuem mit Ammoniakgas behandelt. Dass das Product ein Gemenge verschiedener Umsetzungsproducte ist, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Wird das Product mit Aether geschüttelt, so löst dieser einen Theil auf und die Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel: $P_3N_2Cl_5$ entspricht. Man nennt die Verbindung Chlorphosphorstickstoff; sie wurde zuerst von Liebig und Wöhler [1]) erhalten und dann von Gladstone [2]) näher untersucht.

Weil Chlorphosphorstickstoff und Aether nicht ohne Wirkung auf einander sind, so ist es besser, den ersteren auf folgende Weise aus dem Producte der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid abzuscheiden. Man übergiesst das Product in einer geräumigen Retorte mit Wasser und destillirt. Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt, geht an die Oberfläche, verflüchtigt sich mit dem Wasserdampfe und setzt sich in dem Halse der Retorte ab.

Bequemer erhält man den Chlorphosphorstickstoff durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salmiak. Man füllt einen Kolben zur Hälfte mit einem Gemische aus 1 Thl. Superchlorid und 2 Thln. trocknem Salmiak, setzt denselben durch eine Röhre mit einer Vorlage, und diese ebenfalls durch eine Röhre mit einer zweiten Vorlage in Verbindung. Die erste Vorlage lässt man trocken, und hält sie kühl, in die zweite giebt man etwas Wasser. Der Kolben wird dann erhitzt. Sowie das Superchlorid verdampft wirkt es auf den Salmiak; die Masse wird erst roth, dann hellbraun und der Chlorphosphorstickstoff sublimirt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Aether oder durch Destillation mit Wasser. Die Ausbeute ist immer gering, sie beträgt nur etwa 6 Procent des Superchlorids. In der ersten Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit an, welche im Wesentlichen Phosphoroxychlorid ist, von dem Wasser der zweiten Vorlage wird das auftretende Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt.

Der Chlorphosphorstickstoff ist in Wasser unlöslich; er wird davon nicht benetzt. Er löst sich in Alkohol, Chloroform und reichlich in Aether. Aus der Aetherlösung krystallisirt er in rhombischen Prismen vom Glanze des Kamphers, aber von grösserer Härte. Die Alkohollösung hält sich nicht unverändert, eben so nicht die Aetherlösung, wenn der Aether nicht ganz frei war von Wasser.

Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt bei 110° C., siedet bei 240° C. Beim Erhitzen an der Luft verbreitet er dichten weissen Rauch von eigenthümlichem, etwas unangenehmem Geruche. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas lässt er sich unverändert sublimiren und auch Jod wirkt nicht darauf. Kräftige Oxydationsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Phosphorsäure. Beim Erhitzen mit Metallen findet ebenfalls Zersetzung statt.

Die Formel: $P_3N_2Cl_5$ für den Chlorphosphorstickstoff ist von Liebig und Wöhler gegeben und von Gladstone bestätigt worden [3]); Laurent [4]) hält indess diese für unzulässig, giebt demselben vermuthungsweise die Formel: $PNCl_2$, und diese Formel ist von Odling [5]) angenommen worden, der die Verbindung Phosphorchloronitrid nennt. Sie erscheint danach als Phosphorsuperchlorid, in welchem 3 Atome Chlor durch 1 Atom des dreiwerthigen (triaffinen) Stickstoffs vertreten sind.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 139. — [2]) Ebend. Bd. LXXVI, S. 74. — [3]) A. o. a. O. — [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 330. — [5]) Handbuch der Chemie.

Nach Liebig und Wöhler soll der Chlorphosphorstickstoff weder durch starke Säuren, noch durch Alkalien zersetzt werden, aber Gladstone fand, das alkoholische Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak zersetzend einwirken. Selbst neutrale Metallsalze bewirken in der alkoholischen Lösung der Verbindung eine Zersetzung; salpetersaures Silberoxyd z. B. giebt sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber. Wird die durch Einwirkung der alkoholischen Alkalilösungen erhaltene Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung neutralisirt, so giebt sie mit den meisten Metallsalzen keinen Niederschlag, ein Beweis, dass sie keine Phosphorsäure enthält. Kocht man diese Lösung mit einem Eisenoxydsalze, so scheidet sich, auch wenn sie vorher angesäuert wurde, ein weisser Niederschlag aus, der dem phosphorsauren Eisenoxyd gleicht, sich aber von demselben durch Unlöslichkeit in verdünnter Säure und Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit unterscheidet. Er ist, nach Gladstone[1]), das Eisenoxydsalz einer Säure, die von ihm Stickstoffphosphorsäure genannt wurde, entspricht, im Vacuo getrocknet, der Formel: $Fe_2O_3, P_2NO_5 + 5\,HO$. Durch Digestion des Eisensalzes mit Kalilauge liess sich die Säure auf Kali übertragen und auch andere Salze derselben, so das Thonerdesalz, Kupferoxydsalz, Silberoxydsalz, Barytsalz wurden von Gladstone dargestellt. Das Silbersalz, durch verdünnte Salzsäure zersetzt, gab eine Lösung des Hydrats der Säure, welche verdampft einen zerfliesslichen Rückstand hinterliess.

Es ist oben gesagt worden, dass Aether und Chlorphosphorstickstoff nicht ohne Wirkung auf einander seien. Dies gilt indess nur für gewöhnlichen, wasserhaltigen Aether; der Chlorphosphorstickstoff wird in der Aetherlösung zersetzt, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erwärmen sofort. Die Zersetzung besteht darin, dass das Chlor des Chlorphosphorstickstoffs mit dem Wasserstoffe des Wassers Chlorwasserstoffsäure bildet und der Sauerstoff des Wassers an die Stelle des Chlors tritt ($P_3N_2Cl_5$ und $5\,HO$ geben: PN_2O_5 und $5\,HCl$). Wasser allein bewirkt diese Zersetzung nicht, weil der Chlorphosphorstickstoff davon nicht benetzt wird; der Aether dient als Lösungsmittel. Als Nebenproduct tritt eine ölige aromatische Flüssigkeit auf.

Die sauerstoffhaltige Verbindung: $P_3N_2O_5$ ist eine Säure; Gladstone hat sie Deutostickstoffphosphorsäure genannt. Lässt man die erhitzte Lösung des Chlorphosphorstickstoffs in wasserhaltigem Aether verdunsten, so krystallisirt die Säure in federartigen Krystallen. Sie ist löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Wird der Chlorphosphorstickstoff anstatt mit wässrigem Aether, mit alkoholischen Alkalilösungen behandelt, so entstehen Salze der Säure, indem ebenfalls Austausch von Chlor gegen Sauerstoff stattfindet, also zugleich Chlorid gebildet wird. Die Salze sind indess weder direct noch durch Austausch rein zu erhalten. Charakteristisch für die Säure ist, dass sie mit gewissen Metallsalzlösungen gekocht Salze der Stickstoffphosphorsäure giebt, worauf die Darstellung dieser Salze beruht (siehe oben). Die aromatische Flüssigkeit, von welcher oben geredet wurde, die namentlich reichlich in der Alkohollösung der Säure entsteht, ist der Aether der Säure.

Ob die Deutostickstoffphosphorsäure Gladstone's identisch ist mit

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 79.

der von Schiff durch Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserfreie Phosphorsäure dargestellten Phosphaminsäure: NH_2PO_4, muss dahin gestellt bleiben.

Wird das Product der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid mit Wasser behandelt, so gehen, nach kurzer Digestion Chlorwasserstoffsäure und Chlorammonium (Salmiak) in dasselbe ein. Wäscht man den Rückstand so lange mit Wasser aus, als das Ablaufende noch durch Silbersalzlösung gefällt wird, wozu lange Zeit und kochendes Wasser nöthig ist, so besteht derselbe aus einem weissen Pulver, dessen Zusammensetzung, nach Gerhard, der Formel: $PO_2H_3N_2$ entspricht und das er Phosphamid genannt hat. Gerhard meint, dass das obige fragliche Product ein nicht isolirbares Chlorophosphamid enthalte (PCl_5 und $2H_3N = PCl_3H_4N_2$ und $2HCl$), welches durch Wasser Zersetzung erleide ($PCl_3H_4N_2$ und $2HO = 3HCl$ und $PO_2H_3N_2$). Mit Kalihydrat behandelt, liefert die Verbindung phosphorsaures Kali und Ammoniak. Dies Verhalten ist charakteristisch für die Verbindungen, welche man Amide nennt. Diese geben nämlich bei Einwirkung von Alkalien, unter Aufnahme von Wasser, Säuren und Ammoniak, und sie entstehen aus Säure und Ammoniak, unter Ausscheidung von Wasser. Die Verbindung lässt sich auf den zweifachen Typus Ammoniak zurückführen, auf: H_6N_2; 3 Atome Wasserstoff des Typus sind durch 1 Atom des dreiwerthigen Radicals Phosphoryl: PO_2 vertreten: $(\overset{\prime\prime\prime}{PO_2}.H_3)N_2$; sie heisst dann Phosphodiamid. Liebig und Wöhler [1]) nahmen sie für das Hydrat eines Phosphorstickstoffs, für $PN_2, 2HO$, sie fanden 1 Aeq. Wasserstoff weniger darin, als Gerhard.

Wird die vorige Verbindung, das Phosphodiamid, trocken erhitzt, so giebt sie Ammoniak aus und hinterlässt einen etwas grauen, unlöslichen pulverförmigen Rückstand, eine Verbindung nach der Formel: PO_2N zusammengesetzt ($PO_2H_3N_2 = PO_2N$ und H_3N). Gerhard nannte die Verbindung Biphosphamid. Sie kann betrachtet werden als Ammoniak, in welchem aller Wasserstoff durch Phosphoryl vertreten ist: $(\overset{\prime\prime\prime}{PO_2})N$, und wird Phosphamid genannt [2]). Sie giebt mit Kalihydrat Phosphorsäure-Salz und Ammoniak.

Lässt man trocknes Ammoniakgas auf Phosphoroxychlorid einwirken, so entsteht ein Gemenge von Salmiak und einer Verbindung, welche nach der Formel: $PO_2H_6N_3$ zusammengesetzt ist [PCl_3O_2 und $6H_3N = PO_2H_6N_3$ und $3(H_4NCl)$]. Beim Auswaschen mit Wasser, wodurch der Salmiak gelöst wird, bleibt die Verbindung als weisse unkrystallinische Substanz zurück. Sie wird Phosphotriamid genannt, weil sie auf den dreifachen Typus Ammoniak (H_9N_3) zurückgeführt werden kann, sich betrachten lässt als $(\overset{\prime\prime\prime}{PO_2}.H_6)N_3$. Mit Kalihydrat erhitzt, giebt sie Phosphorsäure-Salz und Ammoniak, in dem aus der Formel folgenden Verhältnisse, nämlich 1 Aeq. Phosphorsäure-Salz und 3 Aeq. Ammoniak: [$PO_2H_6N_3$ und $3(KaO, HO) = 3KaO, PO_5$ und $3H_3N$]. Für sich bei Ausschluss der Luft erhitzt, zerfällt sie in Ammoniak und Phosphodiamid oder Phosphamid (Phosphomonamid), die also aus ihr erhalten werden können. — Ein analoges Sulfo-

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XI, S. 139. — [2]) Richtiger Phosphonitril.

phosphotriamid: $PS_2H_6N_3$ resultirt bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphosulfochlorid (Seite 908).

Wenn man das Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid erhitzt, so entweichen Chlorwasserstoffsäure und Chlorammonium (Salzsäure und Salmiak) und es bleibt als Rückstand ein Körper, dessen Zusammensetzung, nach Gerhard, der Formel: PHN_2 entspricht und der von diesem Chemiker Phospham genannt worden ist. H. Rose, der den Körper zuerst erhielt, und Liebig und Wöhler, die ihn bekamen, als sie Phosphorsuperchlorid, oder Phosphorsuperchlorür, über erwärmten Salmiak leiteten, den Rückstand auslaugten und erhitzten, nahmen ihn für Phosphorstickstoff: PN_2. Er soll auch bei der Einwirkung von Phosphorsupersulfid (PS_5) auf Salmiak entstehen, ferner durch Erhitzen von rothem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, so wie durch Behandeln von gepulvertem Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak und Ausziehen der Masse mit einer Säure, erhalten werden (Gorup-Besanez Lehrbuch). Die Verbindung ist, nach H. Rose, durch bemerkenswerthe Indifferenz ausgezeichnet. Verdünnte Säuren und Alkalien üben keine Wirkung darauf. In einer Atmosphäre von Chlorgas und Schwefeldampf bleibt sie unverändert, aber beim Erhitzen in Wasserstoffgas wird sie langsam unter Entwickelung von Ammoniakgas zerlegt. Kalihydrat zersetzt sie, es entstehen Phosphorsäure-Salz und Ammoniak. Mit Salpeter erhitzt verpufft sie heftig.

B o r.

Zeichen: B — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequiv.: 11 oder 137,5.

Im freien Zustande kommt das Bor in der uns zugänglichen Erdrinde nicht vor. Die Verbindung desselben mit Sauerstoff die Borsäure wird, und zwar theils frei, theils in Verbindung mit Basen angetroffen, aber nirgends in bedeutender Menge angehäuft. Das Natronsalz der Borsäure ist schon seit den ältesten Zeiten, unter dem Namen Tinkal, aus Indien nach Europa gebracht worden; es führt, gereinigt, den Namen Borax, wovon die Namen Boraxsäure, Borsäure und Bor abgeleitet sind. Bei der Borsäure wird von dem Vorkommen des Bors ausführlicher die Rede sein.

Woraus die Boraxsäure, eine in Wasser lösliche, krystallisirbare, zu einer glasigen Masse schmelzbare Säure, bestehe, war bis zur Entdeckung der Alkalimetalle, also bis zum Jahre 1807 unbekannt. Alle Versuche zur Zerlegung der Boraxsäure waren fehlgeschlagen. Nachdem man das Kalium als äusserst kräftig desoxydirendes Mittel kennen gelernt hatte, versuchten Gay-Lussac und Thénard die Wirkung dieses Metalls auf die schmelzende Säure und sie erhielten das Radical der Säure, das mit Sauerstoff in der Boraxsäure verbundene Element, als ein grünlich braunes Pulver. Auch Davy beschäftigte sich mit der Darstellung des Radicals. Man gab ihm anfangs den Namen Boracium oder Boron, der später zu Bor abgekürzt wurde.

Im Jahre 1824 lehrte Berzelius das Bor aus dem Borfluorkalium abzuscheiden. Das Salz, vermischt mit Kalium und geglüht, giebt Fluorkalium und Bor; letzteres bleibt beim Behandeln der Masse mit Wasser als bräunlich grünes Pulver zurück.

Deville und Wöhler [1]) fanden im Jahre 1857, dass sich das Bor auch krystallisirt erhalten lasse; sie unterschieden deshalb das pulvrige Bor, als amorphes Bor von dem krystallisirten Bor. Sie fanden ausserdem, dass das krystallisirte Bor in zwei verschiedenen Gestalten auftritt, dass das Bor also wie der Kohlenstoff dimorph ist. In der einen Gestalt hat es die grösste Aehnlichkeit mit dem Diamant, dem regulär krystallisirten Kohlenstoff (diamantartiges Bor), in der andern Gestalt gleicht es dem Graphit, dem sechsgliedrig krystallisirten Kohlenstoffe (graphitartiges Bor). Redet man daher von drei allotropischen Zuständen oder Modificationen des Kohlenstoffs, so kann man auch von drei entsprechenden Zuständen des Bors reden; indess sind die Verschiedenheiten nicht so erheblich, dass man sie nicht auch auf Rechnung der Dimorphie und Amorphie bringen könnte.

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. CI, S. 113 und 347, Bd. CV, S. 67.

Die älteren Verfahrungsweisen zur Darstellung des pulvrigen, amorphen Bors geben ein wenig befriedigendes Resultat; nach Deville und Wöhler erhält man dasselbe leicht auf folgendem Wege. Man mengt rasch 100 Grm. geschmolzene wasserfreie Borsäure, gröblich gepulvert, mit 60 Grm. Natrium in kleinen Stücken, giebt das Gemenge in einen zum vollen Glühen erhitzten Tiegel von Gusseisen, schüttet 40 bis 50 Grm. schwach geglühtes Kochsalz darauf und bedeckt den Tiegel. Wenn die Reaction vorüber ist, rührt man die Masse, welche das reducirte Bor in einem vollkommen flüssigen Gemenge von Borsäure, borsaurem Natron und Kochsalz vertheilt enthält, mit einem Eisenstabe um, und giesst sie dann, glühend, vorsichtig in durch Salzsäure sauer gemachtes Wasser. Die Schlacke wird gelöst, das Bor setzt sich ab und wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Wendet man schliesslich reines Wasser zum Auswaschen an, so geht beim Filtriren stets ein Theil des Bors durch das Filter, durch Zusatz von Salzsäure lagert es sich aus der trüben Flüssigkeit ab. Man bringt das Bor am zweckmässigsten auf einen porösen Stein und lässt es auf diesem bei gewöhnlicher Temperatur trocknen; beim Trocknen in der Wärme läuft man Gefahr, dass es sich entzünde. Es ist ein Pulver von unbestimmt grünlich brauner Farbe.

Mittelst des amorphen Bors lässt sich nun krystallisirtes Bor darstellen. Schmelzendes Aluminium nimmt nämlich das Bor auf und entlässt es beim Erstarren in krystallisirtem Zustande. Auf gleiche Weise entsteht bekanntlich krystallisirter Kohlenstoff (Graphit), wenn schmelzendes Eisen aus Kohle Kohlenstoff aufnimmt. Man operirt nach Deville und Wöhler wie folgt: Man stampft amorphes Bor in einen kleinen hessischen Tiegel lagenweis so fest als möglich ein, bohrt dann bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch in das Bor und stellt indasselbe eine 4 bis 6 Grm. schwere Stange von Aluminium. Der so beschickte, mit einem Deckel geschlossene Tiegel kommt in einem grösseren zu stehen, der Zwischenraum zwischen beiden wird mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ausgefüllt. Nachdem auch der äussere Tiegel verschlossen und verklebt ist, setzt man ihn $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang der Nickelschmelzhitze aus. Nach dem Erkalten sind in der Regel schon an der Oberfläche des Aluminiums schöne Borkrystalle zu bemerken. Man löst das Metall in verdünnter Salzsäure auf, wodurch alle Borkrystalle blossgelegt werden. Die meisten Krystalle sind durchscheinende dunkelbraune und röthlichbraune Krystalle des diamantartigen Bors; die gleichzeitig vorhandenen dünnen undurchsichtigen, sechsseitigen hell kupferfarbenen Tafeln des graphitartigen Bors lassen sich durch Abschlämmen von jenen trennen. — Das amorphe Bor, was bei dem Processe nicht in krystallisirtes verwandelt wird, zeigt sich in eine graue Masse umgewandelt, die wesentlich Stickstoffbor ist. Das Bor hat nämlich in hohem Grade die Fähigkeit, sich direct mit Stickstoff zu vereinigen; der Stickstoff der Feuerluft kommt durch den porösen Tiegel hindurch zu dem Bor.

Auch durch Schmelzen von Aluminium mit Borsäure wird krystallisirtes Bor erhalten. Man nimmt 80 Grm. Aluminium in dicken Stücken und 100 Grm. geschmolzene und zerkleinerte Borsäure und schmilzt 5 Stunden lang bei hoher Temperatur. Das Schmelzen geschieht in einem Kohlentiegel, der in einen Graphittiegel gestellt wird, den Zwischenraum mit Kohlen ausgefüllt. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man

zwei getrennte Schichten, eine glasige, welche aus Borsäure und Thonerde besteht, eine eisengraue, metallartige, blasige, welche mit kleinen Borkrystallen besetzt ist. Die letztere wird mit siedender Natronlauge behandelt, welche das Aluminium löst, der Rückstand zur Beseitigung des Eisens mit Salzsäure erhitzt, das dann bleibende diamantartige Bor zur Beseitigung von etwas Kiesel mit einem Gemenge aus Flusssäure und Salpetersäure digerirt. Beigemengte Thonerdeplättchen muss man schliesslich auslesen; beigemengtes graphitartiges und amorphes Bor lassen sich abschlämmen (Deville und Wöhler).

Um grössere Mengen von graphitartigem Bor zu erhalten, schmilzt man Borfluorkalium mit Aluminium unter Zusatz eines Gemenges aus gleichen Theilen Chlorkalium und Chlornatrium als Flussmittel. Es resultiren kleine Massen von borhaltigem Aluminium, welche beim Behandeln mit Salzsäure das Bor in der angegebenen Modification zurücklassen.

Schmilzt man Borsäure mit nur soviel Aluminium zusammen, so dass das Bor nicht von dem Metalle gelöst werden kann, so bleibt bei dem Behandeln der Schmelze mit Natronlauge, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, hell chocoladenbraunes amorphes Bor zurück.

In den drei verschiedenen Zuständen zeigt das Bor ein sehr verschiedenes Verhalten. Das amorphe Bor, wie gesagt ein grünlich braunes, helleres oder dunkleres Pulver, haftet fest an den Fingern. Es leitet die Elektricität nicht. Seine specif. Wärme ist 0,255 (Kopp). Es wird von Wasser ein wenig gelöst; die Lösung ist gelb, mit einem Stich ins Grüne, sie hinterlässt beim Verdampfen das Bor als einen gelblich grünen, durchscheinenden Ueberzug. Säuren und Salze scheiden das Bor aus der Lösung ab. Alkohol und Aether lösen das Bor nicht.

In atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt das amorphe Bor mit lebhafter Lichterscheinung und unter starkem Funkensprühen zu Borsäure (in Luft auch zu Stickstoffbor), jedoch schützt die entstandene Borsäure einzelne Theile des Bors vor der Verbrennung, indem sie, geschmolzen, diese überzieht. Entzündet man ein Filter, auf welchem amorphes Bor getrocknet ist, nachdem davon genommen was nicht fest haftet, so verbrennt es mit starkem Glanze.

Salpetersäure und Königswasser, so wie erwärmte concentrirte Schwefelsäure, oxydiren das amorphe Bor leicht zu Borsäure, schmelzende Phosphorsäure ebenfalls, unter Ausscheidung von Phosphor. Mit Salpeter erhitzt verpufft es heftig. Auch Kalihydrat und kohlensaures Kali verwandeln dasselbe, beim Schmelzen damit, in Borsäure; das erstere durch den Sauerstoff des Hydratwassers, also unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das zweite durch den Sauerstoff der Kohlensäure, also unter Ausscheidung von Kohle. Durch Wasserdampf wird das Bor bei Glühhitze gleichfalls oxydirt. Lösungen von Alkalien sind ohne Wirkung auf dasselbe.

Ausser mit Sauerstoff verbindet sich das amorphe Bor direct und indirect mit vielen anderen Elementen, so mit Schwefel, Chlor, Brom, Stickstoff, Metallen. Es zersetzt bei Glühhitze Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, indem Schwefelbor, resp. Chlorbor entstehen; Ammoniakgas unter Bildung von Stickstoffbor, reducirt aus manchen Metallchloriden und Schwefelmetallen die Metalle.

Wird amorphes Bor im luftleeren Raume erhitzt, oder in Gasarten,

auf welche dasselbe nicht einwirkt, z. B. in Wasserstoffgas, so wird es dunkler, härter, dichter. Deville und Wöhler bemerkten dabei an einigen Stellen Verglimmen. In dem geglühten Zustande ist es nicht mehr löslich in Wasser, und ist sein Vereinigungsstreben gemildert.

Die Krystalle des diamantartigen Bors sind dunkelbraun bis honiggelb, sogar auch farblos. Sie enthalten stets Kohlenstoff, bis zu 4 Proc., und sind um so weniger gefärbt, je reicher an demselben. Bisweilen erscheinen die Krystalle metallglänzend schwarz, wahrscheinlich von eingemengtem graphitartigen Bor. Die Krystallform ist ein Quadratoctaëder. Das specif. Gewicht der Krystalle ist: 2,68. Die specif. Wärme 0,23 (Kopp), 0,225 bis 0,262 (Regnault). Glanz und Lichtbrechungsvermögen sind denen des Diamants vergleichbar, die Härte ist fast die des Diamants; ja manche Krystalle ritzen Diamant. Deville und Wöhler unterscheiden nach der Härte verschiedene Varietäten.

Die Krystalle des graphitartigen Bors sind, wie gesagt, undurchsichtig, metallglänzend, dem Graphit ähnlich, mit einem deutlichen Scheine ins Kupferrothe. Es sind sechsseitige Tafeln, dem hexagonalen Systeme angehörend. Meistens tritt dies Bor aber nur in feinen glänzenden Blättchen auf. Die specif. Wärme ist 0,235 (Regnault).

Das krystallisirte Bor ist weit widerstandsfähiger gegen die meisten Agentien als das amorphe. Es verbrennt nicht, und Säuren wirken nicht oder doch nur sehr langsam auf dasselbe. Es verbrennt aber beim Erhitzen in Chlorgas zu Chlorbor. Natronhydrat und kohlensaures Natron lösen es beim Schmelzen, eben so zweifach schwefelsaures Kali.

Das Atomgewicht des Bors ist aus der Zusammensetzung der Borsäure und des Borax bestimmt worden und hat sich aus dem letzten zu 11 ergeben. Die Art und Weise der Ermittelung soll bei Borsäure mitgetheilt werden. Das Product der Multiplication des Atomgewichts 11 mit der specif. Wärme des krystallisirten Bors 0,23 ist 2,53, mit der specif. Wärme des amorphen Bors: 0,224 ist 2,8. Diese Zahlen, die specif. Wärme des Atoms Bors (die Atomwärme) weichen von den Zahlen 3 bis 3,2, welche die specif. Wärme der Atome der meisten Elemente ausdrücken, erheblich ab [1]).

Verbindungen des Bors.

Der chemische Charakter des Bors ist der eines Metalloids. Die meisten seiner Verbindungen mit anderen Elementen sind direct zu erhalten. Die Verbindungen mit den Oxygenoiden entsprechen sämmtlich der Borsäure, das heisst, sind dieser analog zusammengesetzt, so dass ihre Formel abhängig ist von der Formel der Borsäure.

Verbindung mit Sauerstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit Sauerstoff gekannt, die Borsäure.

[1]) Ich will bemerken, dass neuerlichst von Kopp eine ausgezeichnete Arbeit über die specifische Wärme der Körper erschienen ist: Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementband III, S. 1 und S. 289.

Borsäure. — Wasserfrei (Anhydrid), Formel: BO_3, Aeq. 35 oder 437,5; oder $B_2\Theta_3$, Aeq. 70. — In 100: Bor 31,43, Sauerstoff 68,57.

Die Borsäure kommt in der Natur theils frei vor, theils in Salzen. Auf der Liparischen Insel Volcano und auf dem Festlande Italiens, an einigen Orten im ehemaligen Grossherzogthume Toscana dringt siedend heisser Wasserdampf, vulcanischen Heerden entspringend, in zahlreichen Canälen aus der Erde hervor. Diese Dampfströme (Fumarolen, Suffionen) enthalten eine sehr kleine Menge Borsäure, welche sich in dem Wasser der heissen Quellen und Sümpfe (Lagunen), die von den Dampfströmen gebildet werden, auflöst, hier und da auch in deren Umgebung in fester Gestalt absetzt. Von dem Orte Sasso, in dessen Nähe sich unter andern krystallisirte Borsäure findet, hat diese den mineralogischen Namen Sassolin erhalten. Die bemerkenswerthesten in der Natur vorkommenden Borsäure-Verbindungen sind: der Borax (zweifach borsaures Natron), welcher unter dem Namen Tinkal schon seit den ältesten Zeiten aus Indien nach Europa gebracht worden ist, ferner die Mineralien: Boracit (borsaure Magnesia und Chlormagnesium), Datolith (Borsäure, Kieselsäure, Kalk, Wasser), Tinkalzit, Rhodizit (Boronatrocalcit; borsaurer Kalk und borsaures Natron). Kleine Mengen von Borsäure finden sich noch in verschiedenen anderen Mineralien und in vielen Mineralwässern.

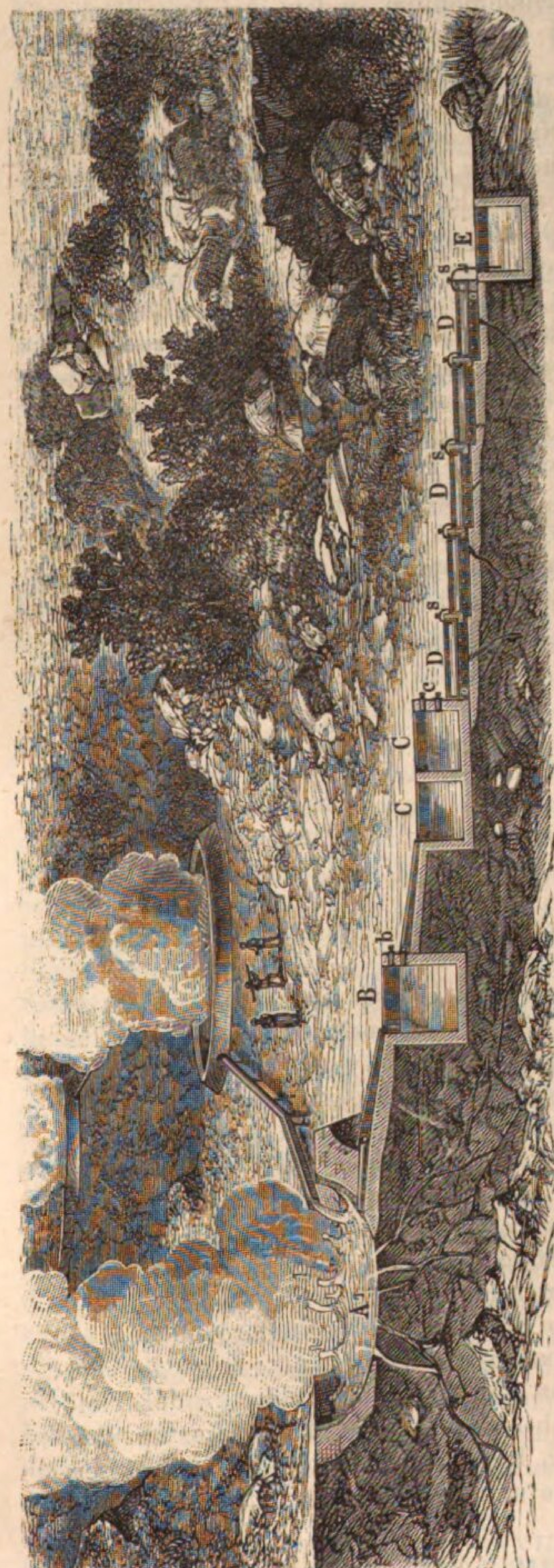
Die Borsäure wurde von Homberg im Jahre 1702 zuerst aus dem Borax dargestellt und Sedativsalz genannt (*Sal sedativum Hombergi*), und bis auf die jüngere Zeit war der Borax das Material zur Darstellung der Säure geblieben. Jetzt ist es anders, jetzt wird, im Gegentheil, der Borax aus der Borsäure bereitet, welche man aus den Fumarolen gewinnt. Der Gehalt an Borsäure ist in den Fumarolen so ausserordentlich gering, dass die Flüssigkeit, welche aus der Verdichtung derselben resultirt, nur etwa $^1/_{10}$ Proc. Borsäure enthält. Lässt man die Fumarolendämpfe längere Zeit durch Wasser gehen, so entsteht zwar eine an Borsäure reichere Lösung, die aber doch nur etwa 1 Procent, nach Einigen sogar nur $^1/_3$ Procent Borsäure enthält. Um daher die Borsäure aus der Lösung durch Verdampfen zu gewinnen, müssen für jedes Kilogramm Borsäure 100 resp. 300 Kilogramm Wasser verdampft werden. Das Verdampfen dieser grossen Menge Wasser durch Heizmaterial würde die Gewinnung so kostspielig machen, dass sie unvortheilhaft wäre; die aus der Lösung dargestellte Borsäure käme höher zu stehen, als die aus Borax oder Boronatrocalcit (Tinkalzit u. s. w.) abgeschiedene Säure. Man hatte den glücklichen Gedanken, die Hitze der Fumarolendämpfe selbst zum Verdampfen zu benutzen, den Boden der Verdampfpfannen, oder der Verdampfflächen, von diesen Dämpfen bestreichen zu lassen; dadurch ist die grossartigste Gewinnung der Borsäure aus den Fumarolen möglich geworden, so dass jährlich über 1 Million Kilogramm der Säure aus denselben dargestellt werden.

Der Schöpfer dieser Industrie ist der Graf Larderel, seine Anlagen zur Borsäuregewinnung befinden sich am Monte Cerboli.

Man umgiebt in dem sterilen bergigen Fumarolen-Districte, wie aus Fig. 205 ersichtlich, die Borsäurefumarolen mit Mauerwerk, bildet über denselben Bassins, in welche die Fumarolen münden. Die höher liegenden Bassins werden mit Wasser aus einem Bache oder einer Quelle gespeist; die Dampfströme bringen das Wasser schnell zum Sieden und geben an dasselbe Borsäure ab. Man bildet also gleichsam künstliche Lagunen. Nach

24 Stunden lässt man die heisse Flüssigkeit in ein tiefer liegendes Bassin fliessen, aus diesem nach 24 Stunden in ein noch tiefer liegendes und so fort. Es versteht sich von selbst, dass das oberste Bassin stets mit Wasser wieder gespeist wird. Die Flüssigkeit in den Bassins, mehrere Fuss hoch aufsprudelnd, weil die Dämpfe von Gasen begleitet sind (Kohlensäuregas, Stickstoffgas, etwas Sauerstoffgas und Schwefelwasserstoffgas) ist von dunkelgrauem, thonigem, gypshaltigem Schlamme trübe und ist keineswegs nur eine Lösung von Borsäure, sondern enthält zugleich schwefelsaures Ammon, schwefelsaure Magnesia, und kleine Mengen Schwefelsäure-Salze von Kali, Natron und Kalk, auch etwas Salmiak und Schwefelammonium, die theils von den Fumarolen mitgeführt werden, theils durch Einwirkung der Bestandtheile der Fumarolen auf die Erdschicht, welche sie durchdringen, entstanden sind.

Fig. 205.



Wenn in den untersten Bassins A die Flüssigkeit eine Concentration von 1 bis $1^1/_2$ °B. erhalten hat, gelangt sie in grosse Reservoirs B, C, C, in denen sie sich, ruhig stehend, klärt, in denen die schlammigen Theile sich ablagern. Das Verdampfen der geklärten Flüssigkeit geschieht nun in einer langen Reihe von terrassenförmig stehenden Bleipfannen $D\,D$, deren Boden von den heissen Dämpfen einiger Fumarolen bestrichen wird, indem man die Flüssigkeit nach und nach aus den höherstehenden Pfannen in die tieferen ablässt. Während des Verdampfens scheidet sich Gyps aus,

der die Pfannen incrustirt und deshalb oft herausgeschlagen werden muss, ausserdem verschwindet das Schwefelammonium, indem aus demselben zuerst Unterschwefligsäure-Salz und aus diesem dann Schwefelsäure-Salz entsteht.

Anstatt des Systemes von Verdampfpfannen wendet man neuerlichst zum Verdampfen eine ohngefähr 300 Fuss lange schiefe Ebene von wellenförmigen Bleiplatten an, über welche man die Flüssigkeit langsam fliessen lässt und deren untere Seite von Fumoraldämpfen bestrichen wird.

Wenn die Flüssigkeit (Lauge) auf die eine oder andere Weise so weit concentrirt ist, dass sie bei der Temperatur, welche sie hat (78 bis 83° C.) 10 bis 11° B. zeigt, bringt man sie entweder unmittelbar, oder nachdem sie sich durch ruhiges Stehen geklärt hat, in die hölzernen, mit Bleiplatten ausgefütterten Krystallisationskästen, in denen beim Erkalten die Krystallisation erfolgt. Die nach Beendigung derselben abgelassene Mutterlauge kommt in die Verdampfpfannen, die Borsäure in Körbe zum Abtropfen, dann in ein warmes Local zum Trocknen.

Die so gewonnene Borsäure ist keineswegs reine Säure, sondern enthält beträchtliche Mengen von Schwefelsäure-Salzen, wie sich aus der folgenden Analyse von Wittstein ergiebt, nach welcher eine rohe Säure des Handels folgende Zusammensetzung hatte:

Krystallisirte Borsäure ($BO_3 + 3\,HO$) . .	76,50	= 43 wasserfr. Säure
Schwefelsaures Ammon	8,50	
Schwefelsaure Magnesia	2,60	
Schwefelsaurer Kalk	4,00	
Schwefelsaures Natron	0,92	
Schwefelsaures Kali	0,37	
Schwefelsaure Thonerde	0,32	
Schwefelsaures Eisenoxyd	0,36	
Chlorammonium	0,20	
Wasser, etwas Schwefelsäure, Kieselsäure	9,00	

Nach Payen schwankt der Gehalt der rohen Säure an reiner krystallisirter Säure von 74 bis 84 Procent.

Bemerkt zu werden verdient, dass man bis vor nicht langer Zeit der Meinung war, in der durch Abkühlung der Fumarolen entstehenden Flüssigkeit lasse sich keine Borsäure nachweisen, oder seien doch nur Spuren derselben zu finden; um eine borsäurehaltige Flüssigkeit zu erhalten, müssten die Fumarolen durch Wasser geleitet werden. Schmidt[1]) hat das Unrichtige dieser Meinung durch Versuche dargethan. Wir werden unten sehen, dass die wasserfreie Borsäure eine äusserst feuerbeständige Verbindung ist, dass sich aber die wasserhaltige Borsäure in nicht unbedeutender Menge mit Wasserdampf verflüchtigt. Daraus erklärt sich das Vorkommen von Borsäure in den Fumarolen.

Ueber die Quelle, aus welcher die Borsäure in die Fumarolen gelangt, sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Dumas[2]) ist geneigt, den Borsäuregehalt der Fumarolen von der Zersetzung eines in der Tiefe vorhandenen Lagers Schwefelbor durch eindringendes Meerwasser abzuleiten. Schwefelbor zersetzt sich nämlich beim Zusammentreffen mit Wasser, unter starker Erhitzung, in Borsäure und Schwefelwasserstoff (BS_3 und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 273. — [2]) Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 604.

3 HO = BO_3 oder 3 HS). Die frei werdende Borsäure veranlasst, nach ihm, in so weit sie nicht durch den Wasserdampf fortgeführt wird, durch ihre Einwirkung auf kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia, die Entwicklung von Kohlensäuregas und die Bildung von borsaurem Kalk und borsaurer Magnesia. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht zum Theil, zum Theil wird es von der mit dem Wasser zugeführten Luft oxydirt und giebt so Veranlassung zur Entstehung von Schwefelsäure-Salzen und Freiwerden von Kohlensäure, Borsäure und Salzsäure. Das Ammoniak und die organischen Stoffe, welche sich in dem Wasser der Lagunen finden, stammen von den organischen Körpern des Meerwassers ab. — Bolley [1]), welcher fand, dass Borax und borsäurehaltige Mineralien (Boracit, Datolith) beim Kochen mit Salmiaklösung eine Zersetzung erleiden, wobei das Ammoniak und die Borsäure frei werden [2]), meint, dass auf diese Weise die Borsäure in die Fumarolen kommen könne. Es ist hier die Frage, woher der Salmiak, woher der Schwefelwasserstoff? — Sehr plausibel erscheint auch die Ansicht Warington's, dass möglicherweise die Borsäure einem vorhandenen Lager von Stickstoffbor ihre Entstehung verdanke. Stickstoffbor zersetzt sich nämlich in hoher Temperatur mit Wasser in Borsäure und Ammoniak.

Aus der rohen Borsäure des Handels kann durch wiederholtes Umkrystallisiren die reine Borsäure erhalten werden, meistens stellt man aber in den Laboratorien die reine Säure aus dem Borax dar, der, wie schon oben gesagt, aus der rohen Säure in grosser Menge bereitet wird. Man löst den Borax in dem vierfachen Gewichte Wassers bei Siedhitze und giebt zu der heiss filtrirten Lösung concentrirte Salzsäure in solcher Menge, dass sie anfängt Lackmuspapier hellroth zu färben, ein Beweis, dass etwas Salzsäure überschüssig ist, denn die Borsäure färbt Lackmuspapier nur schwach roth. Es entstehen Chlornatrium und Wasser, die Borsäure wird frei und scheidet sich bei Erkalten der Lösung in farblosen glänzenden schuppigen Krystallen aus [NaO, $2 BO_3$ + 10 aq. und HCl geben: NaCl und $2 (BO_3 + 3 HO)$ und 5 HO]. Durch Umkrystallisiren lässt sich die Säure leicht völlig rein erhalten, besonders nachdem man die anhängende Salzsäure durch gelindes Erwärmen entfernt hat. Anstatt der Salzsäure kann auch Schwefelsäure zur Zersetzung des Borax genommen werden, aber es ist nicht möglich, die so gewonnene Säure durch Umkrystallisiren von der Schwefelsäure völlig zu befreien, man muss diese durch Glühen fortschaffen.

Die krystallisirte Borsäure ist nach der Formel: $BO_3 + 3 HO$ oder richtiger $HO, BO_3 + 2 aq.$ zusammengesetzt (Aeq. 62; in 100: Borsäure 56,45, Wasser 43,55). Sie bedarf bei 15° C. das 25,6fache Gewicht Wasser um gelöst zu werden, bei 100° C. nur das 2,9fache, deshalb krystallisirt die grösste Menge derselben aus, wenn eine heiss gesättigte Lösung erkaltet. Die Lösung schmeckt kaum sauer, röthet Lackmuspapier nur schwach, färbt es nur violett, nicht hellroth. Taucht man Curcumapapier in die Lösung und lässt man es trocknen, so wird es rothbraun gefärbt, besonders deutlich, wenn man der Lösung etwas Salzsäure (oder eine andere Säure) zugesetzt hat. Dies ist ein höchst empfindliches Mittel die

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 122. — [2]) Der Salmiak giebt aus kochender Lösung Ammoniak und es bleibt Salzsäure, diese wirkt zersetzend.

Gegenwart der Borsäure nachzuweisen. Auch in Weingeist, namentlich heissem, ist die Borsäure sehr löslich und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme, was ebenfalls ein charakteristisches Erkennungsmittel der Säure ist.

Wird die krystallisirte Borsäure anhaltend bei 80° C. erhitzt, so entlässt sie die Hälfte des Wassers, so dass $2 BO_3 + 3 HO$, oder $2 (BO_3, HO) + aq.$ zurückbleibt. Bei 160° C. entsteht eine gleichförmig geschmolzene glasige Masse, die nach Ebelmen und Bouquet[1]) der Formel: $2 BO_3 + 3 HO$ entspricht. Noch stärker erhitzt geht unter starkem Aufblähen alles Wasser weg und es bleibt wasserfreie Borsäure (Anhydrid) als eine zähflüssige Masse zurück, welche beim Erkalten zu einem farblosen Glase erstarrt (glasige Borsäure). Die wasserfreie Borsäure ist sehr feuerbeständig, verdampft nur im stärksten Porzellanofenfeuer allmälig, aber die wasserhaltige Säure verdampft mit dem Wasserdampfe in sehr bemerkbarer Menge, so dass man sie nicht ohne Verlust an Säure schmelzen und ihre Lösung nicht ohne Verlust an Säure verdampfen kann, selbst wenn das Verdampfen bei wenig erhöhter Temperatur geschieht. Noch weit bedeutender als in wässriger Lösung, verdampft die Säure in weingeistiger Lösung, indem hier eine flüchtige Borsäureverbindung, ein Borsäureäther entsteht (Ebelmen[2]).

Die Borsäure ist in wässriger Lösung eine nur schwache Säure, aber wegen ihrer Feuerbeständigkeit im wasserfreien Zustande treibt sie bei Glühhitze alle Säuren, welche flüchtig sind, aus deren Salzen aus. Als neutrale Borsäure-Salze betrachtet man diejenigen, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache des Sauerstoffs der Base beträgt (RO, BO_3 u. s. w.). Nach Bloxam[3]) deplacirt aber 1 Aeq. Borsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat 2 Aeq. Wasser, beim Schmelzen mit Natronhydrat und Barythydrat 3 Aeq. Wasser; er glaubt daher, dass die Borsäure eine dreibasische Säure sei. Die krystallisirte Säure wäre dann das normale Hydrat: $3 HO, BO_3$ oder die normale Säure: $H_3B\Theta_3$.

Von den Borsäure-Salzen sind nur die der Alkalien (Alkalimetalle) leicht löslich in Wasser, die der übrigen Basen (Metalle) schwer löslich, indess keins in dem Maasse schwer löslich, dass die Säure aus Lösungen in Verbindung mit einer Base vollständig gefällt werden könnte. Alle in Wasser schwer löslichen Salze werden von Borsäure und also auch von Salpetersäure u. s. w. gelöst.

Eine wie schwache Säure die Borsäure ist, geht daraus hervor, dass selbst die sauren Alkalisalze derselben noch eine schwache alkalische Reaction zeigen, und dass sehr verdünnte Lösungen der Alkalisalze sich gegen die Lösungen mancher Metallsalze wie Lösungen von Alkalihydrat verhalten, nämlich Metalloxyde fällen, nicht Borsäure-Salze. Das Verdünnungswasser deplacirt also schon die Borsäure. Daher kommt es auch, dass die schwer löslichen Salze nicht gut von constanter Zusammensetzung erhalten werden, schon durch Wasser Zersetzung erleiden.

Alle Borsäure-Salze schmelzen bei hinreichend hoher Temperatur und erstarren dann zu glasigen Massen, zu Gläsern, von denen einige charakteristisch gefärbt sind. Deshalb dienen die Borsäure und der Borax, wel-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 221. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 319. — [3]) Chem. Centralblatt 1862. S. 721.

cher ein saures Salz ist, als Flussmittel; sie lassen sich mit den meisten Körpern zusammenschmelzen, verwandeln unschmelzbare Körper in schmelzbare Verbindungen, lösen gleichsam unlösliche Körper auf. Oft lässt sich aus solchen, mit Borsäure erhaltenen Lösungen, die Borsäure durch sehr hohe Temperatur austreiben, wo dann der gelöste Körper krystallisirt zurückbleibt. Auf diese Weise erhielt Ebelmen [1]) Thonerde, Spinell, Chromeisenstein und andere Mineralien krystallisirt.

Abgesehen davon, dass die aus den Fumarolen gewonnene Borsäure zur Fabrikation von Borax verwandt wird, erleidet die Borsäure nur wenig Anwendung. Sie dient wohl zur Bereitung von Glasflüssen, Email, Gläsern und, wie schon angedeutet, auch als Flussmittel, kann aber meistens durch Borax vertreten werden. Die Dochte der Stearinkerzen soll man mit einer Lösung von Borsäure imprägniren, um ihnen die Eigenschaft zu ertheilen, sich zu krümmen, aus der Flamme herauszuneigen. Jedenfalls muss aber die Säure das so wünschenswerthe Verglimmen der Spitze des Dochtes wenn nicht hindern, doch erschweren. Dann und wann wird die Borsäure auch als Arzneimittel benutzt.

Die Zusammensetzung der Borsäure, das Verhältniss des Sauerstoffs zum Bor in der Säure, kann durch Verbrennen einer gewogenen Menge von Bor und Wägen der entstandenen Borsäure ermittelt werden. Da aber die entstehende und schmelzende Borsäure Theilchen des Bors vor der Verbrennung schützt (Seite 920), so ist das Resultat nur annähernd richtig, wenn man nicht die Borsäure löst und das unverbrannte Bor in Abzug bringt. Versuche von Davy und Berzelius haben auf diesem Wege den Sauerstoffgehalt der Säure von 60 bis 68 Proc. ergeben.

Weit genauer lässt sich die Zusammensetzung der Borsäure auf einem sehr indirecten Wege, nämlich aus der Analyse des Borax berechnen, unter Berücksichtigung der annähernden Zahlen, welche für den Sauerstoffgehalt der Säure direct gefunden sind. Berzelius fand den Wassergehalt des Borax zu 47,1 Procent, den Natrongehalt zu 16,31 Procent. In 47,1 Wasser sind 41,87 Sauerstoff, in 16,31 Natron sind 4,2 Sauerstoff enthalten, woraus sich ergiebt, dass der Sauerstoffgehalt des Natrons den zehnten Theil vom Sauerstoffgehalte des Wassers, also 4,187 beträgt, dass also im Borax auf 1 Aeq. Natron (NaO) 10 Aeq. Wasser (10HO) kommen. Hiernach berechnet sich der Natrongehalt des Borax zu 16,22 Procent ($8 : 31 = 4,187 : 16,22$) und es bleiben also für Borsäure 36,68 Procent übrig [$100 - (47,1 + 16,22)$]. Nehmen wir die höchste Zahl, welche sich für den Sauerstoffgehalt der Borsäure ergeben hat, nämlich 68 Procent, so berechnet sich die Sauerstoffmenge in 36,68 Borsäure zu 24,94. Diese Zahl lässt erkennen, dass der Sauerstoffgehalt der Borsäure im Borax das Sechsfache des Sauerstoffgehalts des Natrons ist, dass er also in Wirklichkeit $4,187 . 6 = 25,12$ beträgt. 36,68 Borsäure bestehen hiernach aus 25,12 Sauerstoff und 11,56 Bor und 100 Borsäure also aus 31,43 Bor und 68,59 Sauerstoff. Die berechnete Zusammensetzung des Borax ist nach diesen Versuchen:

[1]) Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. LXVIII, S. 261; Bd. LXXX, S. 205: Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Verdampfen der Borsäure unter Mitwirkung des Wasserdampfes der Feuergase geschieht, so auch das Verdampfen der für sich schmelzenden Borsäure.

47,10 Wasser
16,22 Natron,
11,56 Bor, } 36,68 Borsäure.
25,12 Sauerstoff,

Auf 1 Aeq. Natron (31) kommen daher 10 Aeq. Wasser (90) und 70,1 Borsäure, worin 6 Aeq. Sauerstoff (48) enthalten sind, so dass für Bor: 70,1 — 48 = 22 bleiben. So lange der Borax als neutrales Salz betrachtet wurde, galt diese Zahl (22) für das Atomgewicht des Bors, und erhielt die Borsäure die Formel: BO_6, der Borax die Formel: NaO, BO_6 + 10aq. Als man erkannt hatte, dass der Borax ein saures Salz sei (er treibt aus kohlensaurem Natron Kohlensäure aus, wenn er damit geschmolzen wird, was nicht möglich, wenn er ein neutrales Salz), wurde die Formel BO_6 umgewandelt in $2BO_3$, wurden aus 1 Atom Borsäure 2 Atome gemacht, also das Atomgewicht des Bors auf die Hälfte, auf 11 herabgesetzt [1]). Die Formel für die Borsäure ist nun: BO_3, die Formel für den Borax: NaO, $2BO_3$ + 10 aq.

Zur Erkennung und Bestimmung der Borsäure. — Zum Erkennen, Nachweisen, Auffinden der Borsäure dienen: die Eigenschaft der weingeistigen Lösung der Säure, mit grüner Flamme zu brennen, und die Eigenschaft der wässrigen Lösung, Curcumapapier, beim Eintrocknen auf demselben, braun zu färben. Aber nur freie Borsäure ist auf diese Weise zu erkennen, Salze der Säure färben weder die Weingeistflamme noch das Curcumapapier. Um daher zu entscheiden, ob ein Salz ein Borsäure-Salz ist oder nicht, ob ein Mineral Borsäure enthält oder nicht, muss man dieses, fein zerrieben, in einem Porzellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure anrühren, etwas erhitzen um etwa vorhandene Chloride zu zersetzen (indem Chloräther ebenfalls mit grünlicher Flamme brennt), den erkalteten Rückstand mit Weingeist übergiessen und diesen anzünden. Besonders wenn die Flamme dem Erlöschen nahe ist, zeigt sich deutlich die schöne grüne Färbung, auch wenn nur eine geringe Menge von Borsäure vorhanden ist, und taucht man von Zeit zu Zeit die Spitze eines Glasstabes in den brennenden Weingeist, so brennt das daran Haftende mit schön grüner Flamme. Noch empfindlicher ist die Reaction auf Curcumapapier. Man digerirt die höchst fein zerriebene Substanz mit Salzsäure, oder löst sie in verdünnter Salzsäure, taucht Curcumapapier in die Flüssigkeit und lässt es trocknen. Beim Vorhandensein von Spuren Borsäure wird es rothbraun. Nur eine Lösung von Zirconchlorid giebt eine ähnliche Reaction.

So leicht es ist, die Borsäure nachzuweisen, so schwierig ist die directe quantitative Bestimmung derselben, weil, wie oben gesagt, es kein geeignetes Fällungsmittel für die Säure giebt. Das schwerlöslichste Salz ist das Borfluorkalium, aber auch als solches lässt sich die Säure nicht genau bestimmen. Der gewöhnlichste Weg der Bestimmung ist deshalb die Bestimmung aus dem Verluste. Man ermittelt die Menge aller übrigen vorhandenen Körper und bringt für Borsäure in Rechnung, was dann am Gewicht der angewandten Substanz fehlt. Da die Borsäure bei der quantitativen Bestimmung anderer Körper häufig störend wirkt (wie die Phosphorsäure), so entfernt man dieselbe gewöhnlich. Dies geschieht am

besten dadurch, dass man die borsäurehaltigen Verbindungen mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, wodurch flüchtiges Fluorbor entsteht. Auch durch Behandeln der Verbindungen mit Schwefelsäure und Alkohol lässt sich die Borsäure, als Borsäureäther, verflüchtigen.

Verbindung mit Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung der beiden Elemente gekannt, das der Borsäure entsprechende Borsupersulfid, Tersulfid: BS_3.

Borsupersulfid (Bortersulfid, Schwefelbor). — Formel: BS_3 oder B_2S_3. — In 100: Bor 18,64, Schwefel 81,36.

Berzelius erhielt dies Sulfid durch Erhitzen von Bor in Schwefeldampf bei Weissglühhitze. Das Bor verbrannte dabei mit rothem Lichte zu Schwefelbor. Wo die Umwandlung vollständig erfolgt war, war das Product weiss, meist aber erschien es grau von unverändertem Bor. — Deville und Wöhler[1]) stellten das Sulfid durch gelindes Glühen von amorphem Bor in trocknem Schwefelwasserstoffgase dar. Das Glasrohr fand sich hinter der Stelle wo das Bor lag, mehrere Zoll lang mit einem weissen glasartig geschmolzenen Sublimate von Schwefelbor belegt, dies hatte sich also in dem Gasstrome verflüchtigt.

Nach Fremy lässt sich das Schwefelbor sehr leicht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf ein glühendes Gemisch von Borsäure und Kohle erhalten. Man macht aus einem Gemische von gepulverter Borsäure, Russ und Oel, Kugeln und glüht diese bei Ausschluss der Luft. Die Kugeln werden in eine Porzellanröhre gebracht, und in dieser zum lebhaften Rothglühen erhitzt, während aus einer, mit der Röhre verbundenen Retorte, ein lebhafter Strom Schwefelkohlenstoffdampf entwickelt wird. Mit dem andern Ende der Röhre sind zwei Condensationsflaschen verbunden, die durch eine Mischung von Eis oder Schnee und Kochsalz gekühlt werden. Nach Beendigung des Processes findet sich das durch den Dampfstrom weggeführte Schwefelbor schwimmend in dem in den Flaschen verdichteten Schwefelkohlenstoffe, von welchem es durch Filtriren, zweckmässig in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, getrennt wird. Durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfs auf die Porzellanglasur entsteht gleichzeitig etwas Schwefelkiesel, aber dieser bleibt zum grössten Theile in der Röhre, weil er weniger leicht sich verflüchtigt.

Das Borsupersulfid ist weiss, nach Fremy gelblich, bildet bisweilen Gruppen kleiner Krystalle. Es riecht stechend, sein Geruch erinnert an Chlorschwefel und Chlor, der Dunst reizt die Augen. Es wird durch Wasser mit grosser Heftigkeit zersetzt, also auch durch die Feuchtigkeit der Luft, giebt Borsäure und Schwefelwasserstoff, woraus seine Zusammensetzung folgt (BS_3 und $3\,HO = BO_3$ und $3\,HS$). Nach Fremy scheidet sich zugleich etwas Schwefel aus, und Berzelius sagt, dass, wenn man Schwefelbor in Schwefeldampf erkalten lasse, dasselbe dann durch Wasser unter Ausscheidung von *Sulfur praecipitatum* zersetzt werde, was auf eine höhere Schweflungsstufe schliessen lasse.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 72.

Verbindung mit Chlor.

Nur das der Borsäure proportionale Borsuperchlorid, das Terchlorid: BCl_3 ist gekannt.

Borsuperchlorid (Borterchlorid, Dreifach-Chlorbor, Chlorbor). — Formel: BCl_3. — In 100: Bor 9,37, Chlor 90,63.

Man erhält Chlorbor durch Erhitzen von amorphem Bor in einem Strome trocknen Chlorgases, in einer Röhre aus strengflüssigem Glase, die in dem bekannten Ofen liegt. Das Bor verbrennt in dem Chlorgase, das Superchlorid tritt dampfförmig auf, lässt sich aber in einer, durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlten Uförmigen Röhre oder in einer Vorlageflasche zu Flüssigkeit verdichten. Durch Rectification über Quecksilber wird freies Chlor entfernt. — Auch beim Erhitzen von amorphem Bor in Chlorwasserstoffsäuregas wird das Chlorid gebildet, indess wirkt das Bor nur langsam zersetzend auf das Gas. Beim Durchgehen des auftretenden Gemenges von Chloriddampf und Wasserstoffgas durch eine erkältete Röhre wird ersterer verdichtet.

Leitet man über ein inniges Gemenge aus Borsäure und Kohle (siehe Borsupersulfid), das in einer Porzellanröhre zum Rothglühen erhitzt wird, trocknes Chlorgas, so entstehen Borsuperchlorid und Kohlenoxyd. Ersteres verdichtet sich in einer erkälteten Röhre, letzteres, ein permanentes Gas, entweicht.

Diese Darstellungsweise des Chlorids ist bemerkenswerth, ist ein Musterprocess (Chlorborprocess, Seite 654, Anmerkung), nach welchem flüchtige Chloride aus Sauerstoffverbindungen erhalten werden. Chlor allein ist nicht im Stande die Borsäure zu zersetzen, wird aber das Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Bor, durch das Vereinigungsstreben zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff unterstützt, so erfolgt die Zersetzung:

$$BO_3 \text{ und } 3C \text{ und } 3Cl \text{ geben: } BCl_3 \text{ und } 3CO.$$

Das Borsuperchlorid wurde früher für ein Gas gehalten, erst Deville und Wöhler erkannten, dass es sich durch eine Kältemischung zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit verdichten lasse, deren Siedepunkt bei 17° C. liege. Das specifische Gewicht ist bei 12° C. 1,35. Bemerkenswerth ist die bedeutende Ausdehnung bei geringer Temperaturerhöhung. Es wird durch Wasser zersetzt, Borsäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen (BCl_3 und $3HO$ geben: BO_3 und $3HCl$). In Folge der Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft bildet es an der Luft dicke Nebel. Mit Ammoniakgas giebt es eine weisse, krystallinisch pulvrige sublimirbare Verbindung, die in Wasser gebracht Borsäure, Chlorwasserstoffsäure und Chlorammonium liefert. Sie entspricht der Formel: $2BCl_3$, $3H_3N$ (Martius [1]).

Das specifische Gewicht des Dampfes des Borsuperchlorids ist: 4,07. Nach der Formel: BCl_3 für das Superchlorid sind im Aequivalente 6 Vol. Chlorgas enthalten ($H = 1 = 2$ Vol., also $Cl = 35,5 = 2$ Vol.); wie viel Volumina Bordampf wissen wir nicht, weil das specifische Gewicht des Bordampfes nicht gekannt ist. Nehmen wir das Aequivalent-

[1]) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. CIX, S. 80.

volumen des Chlorid-Dampfes zu 4, das heisst, nehmen wir an, dass 4 Vol. des Dampfes das Aequivalent bilden, so erfahren wir das Gewicht des Bors in 4 Vol. Dampf, wenn wir von deren Gewichte das Gewicht von 6 Vol. Chlor abziehen:

	4 Vol. Borsuperchloriddampf	16,28
ab	6 Vol. Chlorgas	14,70
	bleibt für Bor	1,58

Ob die Zahl 1,58, welche nach dem Atomgewichte des Bors corrigirt, zu 1,52 wird $\left(\frac{11.1,1056}{8}\right)$ 1 Vol. Bordampf oder 2 Vol. Bordampf repräsentirt, lässt sich nicht sagen. Im ersteren Falle geben 6 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Bordampf 4 Vol. Borsuperchloriddampf, im letzteren Falle geben 6 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Bordampf 4 Vol. Borsuperchloriddampf; im ersteren Falle bildet sich 1 Vol. Borsuperchloriddampf aus $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas und $\frac{1}{4}$ Vol. Bordampf, im letzteren Falle aus $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Bordampf.

Nach Deville und Wöhler existirt auch ein Oxychlorid des Bors.

Verbindung mit Brom.

Das dem Superchloride entsprechende Superbromid des Bors ist bekannt.

Borsuperbromid (Borterbromid, Dreifach-Brombor, Brombor). — Formel: BBr_3. — Poggiale[1]) erhielt zuerst das Superbromid des Bors durch Erhitzen eines Gemenges von entwässerter Borsäure und Kohle in einem Strome Bromdampf, also gemengt mit Kohlenoxydgas (siehe bei Borsuperchlorid); Deville und Wöhler[2]) stellten es direct aus Bor und Brom dar, wie das Superchlorid.

Es ist eine farblose, dickflüssige Flüssigkeit von 2,69 specifischem Gewicht, deren Siedepunkt bei 90° C. liegt und die sich wie das Superchlorid verhält, nämlich an der Luft Nebel bildet, sich mit Wasser zu Borsäure und Bromwasserstoffsäure umsetzt, mit Ammoniak eine weisse pulvrige Verbindung bildet. Das specifische Gewicht des Dampfes des Superbromids ist 8,78 gefunden worden; berechnet unter der Annahme, dass das Aequivalentvolum 4, ist es 8,7 (siehe Borsuperchlorid). Auch ein Oxybromid soll existiren.

Verbindung mit Fluor.

Das dem Superbromide und Superchloride des Bors entsprechende Superfluorid ist gekannt.

Borsuperfluorid (Borterfluorid, Dreifach-Fluorbor, Fluorbor). — Formel: BFl_3. — In 100: Bor 16,17, Fluor 83,83.

Das Superfluorid des Bors ist ein Gas und wurde zuerst von Gay-Lussac und Thénard dargestellt. Sie erhielten es durch Einwirkung

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 191. — [2]) Ebend. Bd. CV, S. 73.

von Borsäure auf Flussspath bei Weissglühhitze. Sie brachten nämlich ein inniges Gemenge von fein gepulverter glasiger Borsäure und gepulvertem Flussspath in den hintern Theil eines Flintenlaufs, dessen Zündloch vernagelt war, und setzten denselben der Weissglühhitze aus. Ein, mittelst eines durchbohrten Korkes in der Mündung des Flintenlaufes befestigtes Gasleitungsrohr führte das Gas über Quecksilber. Ueber Wasser kann es nicht aufgefangen werden, da es von diesem aufgenommen und zersetzt wird (siehe unten). Das Resultat der Wirkung der Borsäure auf den Flussspath (Fluorcalcium) lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$3 CaFl \text{ und } 7 BO_3 \text{ geben: } 3 (CaO, 2 BO_3) \text{ und } BFl_3.$$

Bequemer gewinnt man das Borsuperfluorid durch Erwärmen eines innigen Gemenges aus 1 Theil verglaster Borsäure und 2 Theilen Flussspath, oder aus gleichen Theilen geschmolzenem Borax und Flussspath, mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem gläsernen Gasentbindungsapparate oder einer Retorte. Die Reaction, durch welche es auf diesem Wege gebildet wird, lässt sich auf folgende Weise darstellen:

$$3 CaFl \text{ und } BO_3 \text{ und } 3 (HO, SO_3)\text{: geben } 3 (CaO, SO_3) \text{ und } 3 HO \text{ und } BFl_3.$$

Das so erhaltene Borsuperfluoridgas enthält stets Kieselsuperfluoridgas, das der Kieselsäure des Glases seine Entstehung verdankt, auch wird ein Theil desselben durch das vorhandene Wasser zersetzt (siehe unten).

Das Borsuperfluoridgas wirkt nicht auf Glas; es kann in Glasgefässen über Quecksilber aufgefangen werden. Es ist farblos, bildet an der Luft, mit deren Feuchtigkeit, dicke weisse Nebel. Das specifische Gewicht wurde von J. Davy 2,37, von Dumas 2,3 gefunden, und Letzterer fand, dass 1 Vol. des Gases $1^1/_2$ Vol. Fluorgas enthält; danach berechnet sich das specifische Gewicht zu 2,35 (siehe bei Borsuperchlorid). Faraday verdichtete das Gas in einem Kohlensäurebade unter der Luftpumpe zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit.

Das Gas ist ausserordentlich ätzend; es verkohlt und zerstört Holz und organische Substanzen wie es concentrirte Schwefelsäure thut. Es ist sehr beständig, wird nicht bei Rothglühhitze durch Eisen zerlegt, aber die Alkalimetalle zersetzen es in der Glühhitze, es wird Bor ausgeschieden und es entstehen Doppelfluoride von Bor und Metall.

Von Wasser wird das Fluorborgas mit grosser Begierde absorbirt, es nimmt, nach J. Davy, sein 700faches Volumen des Gases auf und es resultirt eine Flüssigkeit von 1,77 specifischem Gewicht. Diese Flüssigkeit entlässt beim Erwärmen anfangs Fluorborgas, dann aber destillirt der Rückstand bei hoher Temperatur unverändert; das Destillat gleicht der concentrirten Schwefelsäure.

Was ist dies Destillat und wie wirken Borsuperfluorid und Wasser auf einander? Es liegt sehr nahe zu glauben, dass, wie Borsuperchlorid mit Wasser sich zu Borsäure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt, so auch Borsuperfluorid sich mit Wasser zu Borsäure und Fluorwasserstoffsäure umsetze. Wäre dem so, so müsste beim Einleiten von Fluorborgas in Wasser, eine Flüssigkeit entstehen, die Glas ätzte, Glas zerstörte, in Folge des Gehalts an Fluorwasserstoffsäure, und bei der Destillation der Flüssigkeit, in geeigneten Gefässen, müsste Fluorwasserstoffsäure weggehen und Borsäure zurückbleiben. Es ist aber nicht so; die beim Einleiten des

Fluorborgases in Wasser entstehende Flüssigkeit enthält nicht Fluorwasserstoffsäure, greift Glas nicht an und destillirt schliesslich unverändert. Der Grund ist, dass die beim Zusammentreffen des Borsuperfluorids mit Wasser entstehende Fluorwasserstoffsäure und Borsäure sich mit einander verbinden, eine Doppelsäure geben, welche der Formel: $HO, BO_3 + 3HFl$ entspricht und destillirbar ist. Sie wird Fluorborsäure genannt.

Wenn nun Fluorborsäure und Borsäure sich miteinander zu Fluorborsäure vereinigen, so muss man die Fluorborsäure direct aus Fluorwasserstoffsäure und Borsäure darstellen können. So ist es auch, und es ist dies der einfachste Weg, welcher zu der Säure führt. Man löst Borsäure in kleinen Antheilen in concentrirter Flusssäure (die sich natürlich in einem Platingefässe befindet) bis zur Sättigung. Die Lösung wird dann im Wasserbade concentrirt und im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel gekocht, bis die hervorkommenden Dämpfe sich an der Luft zu einem dicken Nebel verdichten, worauf man den Inhalt des Tiegels unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten lässt. Die so erhaltene Säure hat das specifische Gewicht 1,584 (Berzelius).

Stellt man sich durch Erhitzen von Flussspath, Borsäure und Schwefelsäure, auf oben angegebene Weise Borsuperfluoridgas dar, so destillirt, nachdem das Gas ausgetrieben ist, später bei erhöhter Temperatur Fluorborsäure über. Ebenso resultirt die Säure, wenn man ein durch Zusammenschmelzen von $8^1/_2$ krystallisirtem Borax und 10 Flussspath erhaltenes Gemenge, fein gepulvert, mit 17 concentrirter Schwefelsäure destillirt, indess ist das so erhaltene Product nicht frei von Kieselverbindungen.

Wie schon angedeutet, gleicht die Fluorborsäure im Aeussern der concentrirten Schwefelsäure. Sie verkohlt, wie diese, organische Substanzen und verwandelt Alkohol in Aether. Die Säure von 1,584 specifischem Gewicht entspricht der Formel: $HO, BO_3 + 3HFl + aq$; die Säure, welche nach dem Entweichen von Borsuperfluorid aus der durch Einleiten des Gases in Wasser erhaltenen Flüssigkeit unverändert überdestillirt (siehe oben), entspricht annähernd der Formel: $HO, BO_3 + 3HFl$. Neutralisirt man die Fluorborsäure mit Basen, so entstehen Salze, in denen sämmtlicher Wasserstoff der Säure gegen Metall ausgetauscht ist, die also z. B. der Formel: $RO, BO_3 + 3RFl$ entsprechen, in welcher R ein Metall bedeutet, dass mit 1 Atom Sauerstoff eine Base bildet. Wäre die Fluorborsäure nur ein Gemenge von Flusssäure und Borsäure, so würden beim Neutralisiren derselben Gemenge von Borsäure-Salzen und Fluormetallen entstehen. Uebrigens lassen sich die Salze auch erhalten, wenn man, in dem entsprechenden Verhältnisse gemischte, Lösungen von Borsäure-Salzen und Fluormetallen verdampft.

Wird Borsuperfluoridgas in Wasser geleitet, nicht bis zur Sättigung desselben, sondern so, dass eine verdünnte Lösung entsteht, so scheidet sich bei niederer Temperatur allmälig Borsäure aus derselben aus, während eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure und Borsuperfluorid in Lösung bleibt, der Formel HFl, BFl_3 entsprechend:

$$4BFl_3 \text{ und } 4HO \text{ geben: } HO, BO_3 \text{ und } 3(HFl, BFl_3).$$

Auch diese Verbindung ist eine Säure; sie wird Borfluorwasserstoffsäure genannt und kann als eine mit Borsuperfluorid gepaarte Flusssäure betrachtet werden, als: $BFl_3\frown HFl$. Mit Basen neutralisirt wird der Wasser-

stoff der Fluorwasserstoffsäure gegen Metall ausgetauscht und es entstehen die Borfluormetalle, z. B. Borfluorkalium: $BFl_3,KaFl$. Dampft man die Lösung der Säure ein, so geht Fluorwasserstoffsäure weg und es bleibt Fluorborsäure zurück. Im verdünnten Zustande greift daher die Säure Glas nicht an, aber beim Concentriren in Glasgefässen wirkt die Flusssäure auf das Glas. Dampft man sie unter Zusatz von Borsäure ein, so resultirt Fluorborsäure, ohne dass Flusssäure weggeht (Berzelius).

Es ist klar, dass eine verdünnte Lösung von Fluorborsäure durch Ausscheidung von Borsäure zu einer Lösung von Borfluorwasserstoffsäure werden muss:

$4\,(HO,BO_3,3\,HFl)$ geben: $3\,(BFl_3,HFl)$ und (HO,BO_3) und $12\,HO$.

Verbindung mit Stickstoff.

Es ist eine Verbindung der beiden Elemente gekannt, das nach der Formel: BN zusammengesetzte Stickstoffbor. Dasselbe entspricht dem Borsuperchloride, der Borsäure u. s. w.; die 3 Atome Chlor u. s. w. sind durch 1 Atom des dreiwerthigen Stickstoffs vertreten. Die Verbindung ist eine höchst interessante.

Stickstoffbor (Borstickstoff). — Formel: BN. — In 100: Bor 44,4, Stickstoff 55,6.

Im Jahre 1842 erhielt Balmain [1]) durch Schmelzen von Borsäure mit Cyankalium und Auswaschen der geschmolzenen Masse, als Rückstand einen weissen leichten porösen Körper, der sich durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalilösungen auszeichnete, mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelte und in der äusseren Löthrohrflamme mit schön grünem phosphorischen Scheine leuchtete. Ohne eine Analyse anzustellen, nahm Balmain diesen Körper für Stickstoffborkalium, das heisst für eine Verbindung von Kalium mit Stickstoffbor. Die Versuche, das Stickstoffbor aus der Verbindung abzuscheiden, schlugen fehl, wohl aber gelang die Darstellung analoger Verbindungen aus anderen Metallcyanüren.

Ein Jahr später machte Balmain [2]) bekannt, dass es ihm gelungen sei, das Stickstoffbor durch Glühen von 7 Thln. fein gepulverter wasserfreier Borsäure und 9 Thln. der Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff, welche Mellan genannt wird, als weisses, leichtes unschmelzbares Pulver zu erhalten, das der Löthrohrflamme wohl eine grüne Färbung ertheile, aber nicht phosphorescire. Er gab demselben auf Grund der vermeintlichen Eigenschaft, sich wie das Cyan mit den Metallen zu verbinden, und weil diese vermeintlichen Verbindungen, sämmtlich, die Eigenschaft besassen, in der oxydirenden Flamme des Löthrohrs mit eigenthümlich schönem phosphorescirenden Lichte zu glühen, den Namen Aethogen (von αἴθός, leuchtend). Die Verbindungen nannte er Aethionide und er gab an, dass dieselben durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, Schwefel, Borsäure und Schwefelmetallen erhalten werden könnten.

[1]) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XXVII, S. 422. — [2]) Ebend. Bd. XXX, S. 14.

Ohngefähr wieder ein Jahr später veröffentlichte Balmain[1]), dass seine früheren Angaben über die eben besprochenen Körper in manchen Beziehungen unrichtig seien, dass alle von ihm als Aethionide beschriebenen Körper ein und derselbe Körper, nämlich eine neue Verbindung von Bor und Stickstoff seien, welche sich am einfachsten durch Erhitzen von 12 Thln. Quecksilbercyanid, $1\frac{1}{2}$ Thl. Borsäure und 1 Thl. Schwefel darstellen lasse, und welche sich von der mittelst Mellan erhaltenen Verbindung dadurch unterscheide, dass sie nicht, wie diese, durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und durch Salpetersäure zersetzt werde und dass sie vor dem Löthrohre nicht phosphorescire. Ob die beiden Verbindungen in der Zusammensetzung verschiedene oder isomere seien, liess er dahingestellt.

Wöhler[2]), welcher gefunden hatte, dass das phosphorescirende Stickstoffbor Balmain's vortheilhaft durch Glühen eines wasserfreien Gemenges von Borax und Blutlaugensalz bereitet werden könne, erhielt dasselbe später durch Glühen eines Gemenges von Borax und Salmiak und fand dafür die oben mitgetheilte Formel. Um auf letztere Weise das Stickstoffbor darzustellen, vermischt man sehr innig 1 Thl. reinen, vollkommen entwässerten Borax mit 2 Thln. getrockneten Salmiak, beide sehr fein zerrieben, füllt das Gemenge in einen Platintiegel und erhitzt es darin, bedeckt, bis zum vollen Glühen. Man erhält eine weisse, ungeschmolzene poröse Masse, die man, fein zerrieben, mit einer grösseren Menge Wassers, dem etwas Salzsäure zugemischt ist, längere Zeit bis zum vollen Sieden erhitzt. Das Stickstoffbor scheidet sich als weisses Pulver ab, welches man auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht und trocknet.

Als Deville und Wöhler[3]) bei ihren Untersuchungen über das Bor erkannt hatten, dass sich das Bor leicht direct mit Stickstoff in höherer Temperatur verbinde (Seite 919), untersuchten sie die Wirkung des Ammoniaks auf Bor und fanden, dass amorphes Bor, in einem Strome trocknen Ammoniakgases zum schwachen Glühen erhitzt, unter Feuererscheinung sich in hellgraues Stickstoffbor verwandele, den Wasserstoff des Ammoniaks deplacirend. Sie erhielten ferner weisses Stickstoffbor, als sie ein inniges Gemenge von Borsäure und $\frac{1}{4}$ des Gewichts Kohle in einer Porzellanröhre zum Weissglühen erhitzten und trocknes Stickstoffgas durch die Röhre leiteten.

Das Stickstoffbor ist ein weisses leichtes Pulver; Deville und Wöhler bemerkten bei seiner Darstellung kleine Krystalle. Es lässt sich talkartig auf die Haut einreiben und ertheilt dieser grosse Glätte. In den Kanten einer Flamme leuchtet es mit glänzendem grünlichweissen Lichte. Es ist bei Nickelschmelzhitze unschmelzbar und unveränderlich. In der mit Sauerstoffgas angeblasenen Alkoholflamme verbrennt es mit grünlich weisser, schwacher Flamme. Es ist durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien ausgezeichnet, erleidet keine Veränderung, weder durch Salpetersäure noch durch Salzsäure, noch durch concentrirte Alkalilösungen, noch durch Glühen in Wasserstoffgas oder Chlorgas. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es reichlich Ammoniak, und in einem Strome Wasserdampf wird es schon bei mässiger Glühhitze vollständig in

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 494. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 70. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 69.

Ammoniak und Borsäure verwandelt, wobei sich die letztere grossentheils mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. In einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser bis zu 300° C. erhitzt, entstehen daraus langsam Ammoniak und Borsäure, eben so wird es auch durch lange anhaltende Einwirkung von concentrirter Flusssäure allmälig zerlegt.

Beim Glühen mit leicht reducirbaren Metalloxyden veranlasst es, unter Reduction der Oxyde, das Auftreten von Stickstoffoxyd oder salpetrigen Dämpfen.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Stickstoffbor beim Glühen mit wasserfreiem kohlensauren Kali; es giebt nämlich damit, gerade auf, borsaures und cyansaures Kali; es zersetzt also die Kohlensäure und reducirt daraus den Kohlenstoff, der sich mit dem Stickstoffe vereinigt: BN und 2(KaO, CO_2) geben: KaO, BO_3 und KaO, C_2NO. Ein Gemenge von Stickstoffbor und kohlensaurem Kali in dem entsprechenden Verhältnisse (3 Thle. : 17 Thln.) schmilzt leicht bei einer Temperatur, bei welcher kohlensaures Kali nicht schmelzen würde, zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinisch weissen Masse erstarrt. Diese besteht aus beinahe gleichen Gewichtstheilen borsaurem und cyansaurem Kali. Wendet man Stickstoffbor im Ueberschusse an, so bildet sich zugleich viel Cyankalium.

Der Stickstoffgehalt des Stickstoffbors wurde von Städeler durch Glühen mit Natronkalkhydrat und quantitative Bestimmung der Menge des aufgetretenen Ammoniaks durch Platinlösung ermittelt. Der Borgehalt wurde durch Erhitzen mit einem bestimmten Gewichte fein zerriebenen trockenen salpetersauren Bleioxyds gefunden. Was nämlich der geschmolzene Rückstand mehr wog, als das Bleioxyd, welches von dem salpetersauren Bleioxyd zurückbleiben musste, konnte nur Borsäure sein, aus welcher die Menge des Bors berechnet wurde. Für Bor wurde als höchste Zahl 42,66 Procent, für Stickstoff als höchste Zahl 51,36 Procent erhalten, so dass sich ein Verlust von nahe 6 Procent ergab, welcher aus Sauerstoff bestehen musste, da die Abwesenheit von Chlor und Natrium dargethan worden war.

K i e s e l.

Silicium. — Formel: Si — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 14 oder 28 (Si) oder 21 (H = 1); oder resp. 175, 350, 262,5 (O = 100). Woher die Verschiedenheit, wird bei Kieselsäure besprochen werden.

Der Kiesel gehört zu den verbreitesten Bestandtheilen der uns bekannten Erdschicht, kommt nie frei vor, sondern stets verbunden mit Sauerstoff zu Kieselsäure. Die Mineralien, welche man im Gegensatz zu den Erzen Gesteine nennt, sind zum grossen Theile entweder Kieselsäure oder Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, also Kieselsäure-Salze, Silicate (siehe Kieselsäure).

Nachdem ums Jahr 1807 erkannt worden war, dass die Erden Verbindungen von Sauerstoff und Metallen seien, vermuthete man eine gleiche Zusammensetzung für die Kieselerde — so nannte man früher die Kieselsäure — aber erst nach vergeblichen, oder wenig genügenden Versuchen mehrerer Chemiker gelang es 1823 Berzelius, das in der Kieselsäure mit Sauerstoff verbundene Element abzuscheiden, frei zu erhalten. Es erwies sich in seinen Eigenschaften als ein Nichtmetall und wurde Kiesel oder Silicium genannt [1]). (*Acidum silicicum*: Kieselsäure; *silex*: Kieselstein). Der von Berzelius dargestellte Kiesel war ein braunes, nicht krystallinisches Pulver, war amorpher Kiesel, dem amorphen Bor ähnlich. Später fand Deville, dass sich der Kiesel auch krystallisirt erhalten lasse und, wie das krystallisirte Bor, in zwei Formen auftreten könne, dass nämlich ein graphitartiger und ein diamantartiger Kiesel zu unterscheiden seien.

Berzelius erhielt den Kiesel durch Erhitzen von Kalium in Chlorkieseldampf. Er brachte das Kalium in eine Kugelröhre, welche mit einer kleinen Retorte in Verbindung stand, worin sich etwas Chlorkiesel (eine flüchtige Flüssigkeit) befand, erhitzte das Metall und leitete den, durch Erwärmen der Retorte entwickelten Chlorkieseldampf über das Metall. Das Metall verbrannte in dem Dampfe, es entstand Chlorkalium und Kiesel wurde abgeschieden (2 Ka und $Si\,Cl_2$ geben: 2 Ka Cl und Si). Das Product des Processes entwickelte in Wasser geworfen lebhaft Wasserstoffgas von vorhandenem Kieselkalium und der Kiesel setzte sich als

[1]) Ich finde, dass der Name Kiesel, ein kurzer, passender Name, mehr und mehr durch den Namen Silicium, verdrängt wird, einen langen ungefügigen Namen. Dass man im gewöhnlichen Leben Kieselsteine Kiesel nennt, ist für mich kein Grund den Namen Kiesel für das Element aufzugeben. Wäre er es, so würde ich doch nicht Silicium sondern Kieselstoff sagen, entsprechend etwa Kohle und Kohlenstoff. Wozu hier Latinisiren, wenn man Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. beibehält?

braunes Pulver ab. Man wird bei dem Processe Natrium anstatt des Kaliums nehmen, und das Metall in einem Porzellannachen, in einer Röhre aus strengflüssigem Glase, in dem Chlorkieseldampfe erhitzen dürfen.

Auf gleiche Weise wie Chlorkiesel wird auch Fluorkiesel durch Kalium und Natrium zersetzt, wenn man das Fluorkieselgas über die erhitzten Metalle leitet. Das entstehende Kieselfluorkalium ist, wegen seiner Schwerlöslichkeit, nur durch sehr anhaltendes Auswaschen von dem Kiesel zu entfernen.

Der so dargestellte Kiesel ist, wie gesagt, ein braunes Pulver. Er leitet die Elektricität nicht, schon in der Kälte wird er von Flusssäure gelöst, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, indem Fluorkiesel, oder richtiger Kieselflusssäure entsteht (Si und 2 HFl geben: $SiFl_2$ und 2 H, oder: Si und 3 HFl geben: $SiFl_2, HFl$ und 2 H). Ebenso wird er unter Entwicklung von Wasserstoffgas in der Wärme von concentrirter Alkalilauge gelöst, indem kieselsaures Kali sich bildet. (Si und KaO, HO und HO geben: KaO, SiO_2 und 2 H). In atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt entzündet er sich und verbrennt zu Kieselsäure, aber nur unvollständig, weil die entstehende Kieselsäure Theilchen desselben schützend einhüllt. Selbst wenn der Kiesel vor dem Verbrennen vollständig ausgetrocknet, bis fast zum Glühen erhitzt war, entsteht, nach Berzelius, bei dem Verbrennen etwas Wasser, so dass also dieser Kiesel in ungeglühtem Zustande etwas Wasserstoff enthält, was, nach Berzelius, davon herrührt, dass bei der Zersetzung des Kieselkaliums durch Wasser, an die Stelle des Kaliums zum Theil Wasserstoff tritt [1]). Erhitzt man den Kiesel in einem bedeckten Platintiegel, der ohngefähr bis zur Hälfte damit gefüllt ist, sehr langsam, so verbrennt fast nur der Wasserstoff, und steigert man dann die Temperatur zum Weissglühen, so schrumpft er zusammen, wird dunkel chocoladenbraun, unentzündlich, unlöslich in Flusssäure und heisser Alkalilauge, so dass man etwa dabei befindliche Kieselsäure nunmehr leicht durch Abdampfen von Flusssäure über demselben entfernen kann. Berzelius redete deshalb von zwei allotropischen Zuständen des Kiesels.

Nach Wöhler lässt sich der dem geglühten Kiesel Berzelius' entsprechende Kiesel leicht auf die Weise darstellen, dass man gleiche Theile Kieselfluorkalium ($SiFl_2, KaFl$) und trocknes Chlornatrium (Kochsalz) mengt, dem Gemenge Natrium, in kleine Stücken zerschnitten, zugiebt, dasselbe in einen glühenden Thontiegel einträgt, diesen bedeckt und einige Zeit in schwachem Glühen erhält. Das Natrium scheidet den Kiesel aus dem Fluorkiesel ab. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und dann der ungelöst bleibende Kiesel mit Flusssäure behandelt, um beigemengte Kieselsäure zu entfernen.

Zu dem krystallisirten Kiesel kam Deville [2]) bei seinen Arbeiten über Aluminium; er erhielt nämlich zuweilen ein dunkelgraues, brüchiges Aluminium, das beim Behandeln mit Salzsäure metallglänzende krystalli-

[1]) Danach wäre dieser Kiesel ein Gemenge von Kiesel und Wasserstoffkiesel. Es ist vielleicht hier der passende Ort zu bemerken, dass Chenot eine heftige Explosion beobachtete, als er etwa 3 Grm. Kiesel (schwammförmigen, wie er sagt) mittelst einer hydraulischen Presse zusammendrückte. Splitter der Stahlform wurden dicht in das Eisen eingetrieben (Journ. für prakt. Chem. Bd. LXV. S. 374.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII. S. 113).

nische Blättchen zurückliess, die sich als, dem Graphit ähnliches, Silicium zu erkennen gaben. Wöhler[1]) gab folgende Anleitung zur Bereitung desselben. Man schmilzt in einem hessischen Tiegel, ohngefähr bei Silberschmelzhitze, Aluminium mit dem 20fachen bis 40fachen Gewichte gut getrocknetem Kieselfluornatrium (oder Kieselfluorkalium) und hält die Schmelze etwa $^1/_4$ Stunde lang im Flusse. Nach dem Erkalten findet man bei dem Zerschlagen des Tiegels einen gut geflossenen, dunkel eisenschwarzen Regulus in einer dichten weissen oder gelblichen Schlacke. Der Regulus besteht aus einer Verbindung von Aluminium und Kiesel, die eine grosse Menge von graphitartigem Kiesel eingeschlossen enthält. Man zerdrückt den spröden, grossblättrigen Regulus und erwärmt ihn mit concentrirter Salzsäure, bis die Entwicklung von Wasserstoffgas aufhört, dann giesst man die entstandene Lösung ab und erhitzt das Ungelöste in einer Platinschale mit Flusssäure, um die Kieselsäure zu entfernen, welche sich bei der Zersetzung des Kieselaluminiums gebildet hat. Der zurückbleibende Kiesel wird ausgewaschen und getrocknet. Wie also das Eisen beim Schmelzen mit Kohle Kohlenstoff aufnimmt und diesen beim Erstarren krystallisirt, als Graphit entlässt, so verhält sich das Aluminium gegen Kiesel.

Der auf diese Weise bereitete Kiesel bildet grössere oder kleinere, undurchsichtige, metallglänzende Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen und dem Hohofen-Graphit, aber stärker metallglänzend und mehr bleigrau. Sie geben zerrieben ein dunkelbraunes Pulver. Das specif. Gewicht wurde bei 10° C. 2,49 gefunden. Glas wird von den Blättchen geritzt und von dem Pulver matt gerieben. Nach Deville leitet dieser graphitartige Kiesel die Elektricität vollkommen. Wie der geglühte, von Berzelius dargestellte Kiesel, ist der graphitartige Kiesel unentzündlich, selbst in einem Strome Sauerstoffgas bei Weissglühhitze, ebenso wenig wird er von einer Säure angegriffen, dagegen, nach Wöhler, von einer mässig starken Alkalilauge in der Wärme langsam, aber vollständig gelöst, zu kieselsaurem Alkali.

Später fand Wöhler[2]) dass sich krystallisirter Kiesel einfacher durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit Wasserglas (kieselsaurem Alkali) und Kryolith (Verbindung von Fluornatrium mit Fluoraluminium) erhalten lasse. Man mengt feingepulvertes möglichst reines Wasserglas mit dem Doppelten seines Gewichtes gepulverten Kryolith, bringt die Hälfte des Gemenges in einen Tiegel, legt ein Stück Aluminium auf und bedeckt dies mit der anderen Hälfte des Gemenges. Auf 15 Thle. des Gemenges ist 1 Thl. Aluminium zu nehmen. Man schmilzt nun bei guter Glühhitze etwa eine halbe Stunde lang; es resultiren dunkeleisenschwarze kugelförmige Reguli (Metallmassen) deren Oberfläche in der Regel mit glänzenden dreiseitigen und sechsseitigen Tafeln von Kiesel bedeckt ist. Sie werden mit Salzsäure behandelt u. s. w. Wirft man die Metallkugeln glühend in kaltes Wasser, so fliesst ohngefähr ihr halbes Volumen Aluminium aus, das minutenlang unter dem Wasser glühend bleibt; der Kiesel bleibt in der Form der Kugel als eine mit Blasenräumen erfüllte, zackig krystallinische Masse zurück. Es ist rathsam, auf diese Weise einen Theil des

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII. S. 261. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 382.

Aluminiums, für eine neue Darstellung von Kiesel, wieder zu gewinnen, ehe man mit Salzsäure behandelt.

Wenn man Chlorkiesel auf passende Weise durch Natrium zerlegt, so resultirt ebenfalls graphitartiger Kiesel. Man bringt in eine weite Röhre aus strengflüssigem Glase, deren Inneres mit röhrenförmig gerollten Glimmerblättchen ausgefüttert ist, mehrere Porzellannachen mit Natrium und verbindet die Röhre mit einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus ein Gasleitungsrohr zum Zuführen von getrocknetem Wasserstoffgas und eine eng ausgezogene Trichterröhre zum Eingiessen von Chlorkiesel hindurchgeht. Man kann die Mündungen beider Röhren in der Retorte durch etwas Quecksilber absperren. Nachdem die Luft aus der Retorte und Röhre durch Wasserstoffgas verdrängt ist, erhitzt man die Röhre zum Rothglühen, und dann giesst man den Chlorkiesel in die Retorte und erwärmt diese, so dass der Chlorkiesel siedet. Das Natrium wirkt unter bedeutender Entwicklung von Wärme und Licht auf den Dampf. Man muss das Erhitzen der Röhre und Durchleiten des Dampfes so lange fortsetzen, bis alles Natrium verschwunden ist und schliesslich die Temperatur bis zum anfangenden Schmelzen des Glases steigern, damit nicht Natrium unverändert bleibt. Der Inhalt des Nachens wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welcher das Chlornatrium löst, der zurückbleibende Kiesel schliesslich mit kochendem Wasser anhaltend ausgewaschen. Deville sagt, dass der auf diese Weise erhaltene Kiesel dem stark geglühten Kiesel Berzelius' gleiche, er giebt aber an, dass derselbe in Wasser suspendirt, in der Sonne glänzend, glimmerartig erscheine, er muss danach also graphitartiger Kiesel sein [1]).

Wie schmelzendes Aluminium den Kiesel löst und beim Erkalten und Erstarren krystallisirt entlässt, so löst auch schmelzendes Zink den Kiesel und entlässt ihn beim Erstarren. Der Kiesel tritt dann aber nicht in Blättchen (graphitartig) auf, sondern in Nadeln. Darauf gründet sich das von Deville und Caron [2]) gefundene einfache und bequeme Verfahren zur Darstellung dieses krystallisirten Kiesels, des sogenannten diamantartigen Kiesels. Man macht einen irdenen Tiegel rothglühend und bringt in denselben ein sorgfältig bereitetes Gemenge von 3 Thln. Kieselfluorkalium, 1 Thl. in kleine Stücken zerschnittenem Natrium und 1 Thl. gekörntem Zink. Die Reduction des Kiesels erfolgt unter schwacher Reaction; nachdem dieselbe eingetreten ist, erhitzt man den Tiegel bis zum vollständigen Schmelzen der Schlacke, aber nicht so stark, dass das Zink verdampft, und lässt dann langsam erkalten. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man einen Regulus von Zink, der namentlich in seinem oberen Theile von nadelförmigen Kieselkrystallen durchzogen ist. Man behandelt denselben mit Salzsäure, welche das Zink löst, den Kiesel zurücklässt, und kocht die Krystalle dann noch mit Salpetersäure. Selbstverständlich muss das angewandte Zink möglichst reines sein.

Die nadelförmigen Kieselkrystalle sind grauschwarz, metallglänzend und bestehen aus kleinen an einander gereihten Octaëdern [3]); sie werden leicht von der Länge einiger Linien erhalten.

[1]) Deville nennt ihn amorph; Pelouze et Fremy: Traité de chimie. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV. S. 232. — [3]) Sénarmont. Chem. Centralblatt 1856. S. 177.

Nach Deville[1]) wird nadelförmig krystallisirter Kiesel auch bei der Einwirkung von Aluminium auf Chlorkiesel erhalten, wenn man auf folgende Weise operirt. Man bringt in eine Porzellanröhre, welche zum lebhaften Rothglühen erhitzt werden kann, einige Nachen, von denen jeder 8 bis 10 Grm. Aluminium enthält, und verbindet die Röhre, wie es oben beschrieben ist, mit einer tubulirten Retorte, in welche Wasserstoffgas geleitet und Chlorkiesel eingegossen werden kann. Nachdem die Luft durch das Gas verdrängt ist, erhitzt man die Röhre zum Glühen, giesst den Chlorkiesel in die Retorte und bringt ihn zum Sieden. Das Aluminium verbrennt in dem Dampfe unter Funkensprühen zu Chloraluminium. Der ausgeschiedene Kiesel löst sich anfangs in dem überschüssigen Metalle, dieses wird aber bald gesättigt und dann scheidet sich der Kiesel in Krystallen aus. Die Operation ist beendet, wenn sich nicht mehr Chloraluminium verflüchtigt. Um dies und den überschüssigen Chlorkiesel zu verdichten, bringt man am Ende der Porzellanröhre eine abzukühlende Vorlageflasche an. Die in dem Nachen zurückbleibenden Kieselkrystalle werden mit Königswasser, Flusssäure u. s. w. behandelt.

Wenn man das nach Deville und Caron erhaltene kieselhaltige Zink (siehe oben) weit über die Temperatur erhitzt, bei welcher das Zink verdampft, so bleibt der Kiesel geschmolzen zurück und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Der Kiesel ist also schmelzbar und er lässt sich in Barren giessen, welche stahlgrau, metallglänzend, sehr spröde sind. So geschmolzen resultirt der Kiesel auch, wenn man das durch Einwirkung von Natrium auf Chlorkieseldampf erhaltene Gemenge aus Kiesel und Chlornatrium (siehe oben) in einem Kohlentiegel heftigem Gebläsefeuer aussetzt, wobei das Chlornatrium verflüchtigt wird; eben so, wenn man ein durch Zusammenschmelzen von 98 Kieselsäure, 27 kohlensaurem Kalk und 21 kohlensaurem Kali erhaltenes Glas grob gepulvert mit Natrium mengt, in einer Glasröhre zum Rothlühen erhitzt, und die entstehende schwarze Masse in einem Kohlentiegel, der in einen irdenen Tiegel gestellt ist, heftigem Feuer aussetzt. Man findet dann in einer schwarzen glasigen Masse stahlglänzende kleine Kugeln von Kiesel. Die Materialien zur Bereitung des Glases müssen eisenfrei sein und man muss zu dem Glase nur soviel Natrium geben, als zum Zersetzen von kaum der Hälfte desselben erforderlich ist.

Das Aeussere des Kiesels in seinen verschiedenen Zuständen ist im Vorstehenden angegeben, ebenso ist schon gesagt, dass der amorphe ungeglühte Kiesel sehr entzündlich sei und von Flusssäure und heisser Alkalilauge gelöst werde, dass der geglühte und krystallisirte Kiesel, die höchste Temperatur ertrage ohne sich zu entzünden, ohne sich in Kieselsäure zu verwandeln und dass derselbe nicht von Flusssäure gelöst werde. In jedem Zustande wird der Kiesel durch schmelzendes kohlensaures Kali oder Natron oxydirt, es entsteht kieselsaures Alkali. Die Oxydation, von Feuererscheinung begleitet, geschieht durch den Sauerstoff der Kohlensäure, es wird also Kohlenstoff frei. Auch beim Schmelzen des Kiesels mit Alkalihydraten wird kieselsaures Alkali gebildet; die Oxydation erfolgt hier durch den Sauerstoff des Hydratwassers, also unter Entwicklung von Wasserstoff.

[1]) Pelouze et Fremy: Traité de Chem., auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII. S. 364.

In schmelzendem zweifach schwefelsauren Kali bleibt der krystallisirte Kiesel unverändert (es kann als Reinigungsmittel desselben dienen), eben so in schmelzendem Salpeter, wenn man nicht die Temperatur bis zur Zersetzung des Salzes steigert, wo dann das entstandene Alkali durch sein Vereinigungsstreben die Oxydation veranlasst. Setzt man daher dem schmelzenden Gemenge von Salpeter und Kiesel etwas Alkalihydrat oder kohlensaures Alkali hinzu, so tritt sofort Oxydation ein und zwar unter heftiger Verpuffung.

In Chlorgas erhitzt verbrennt der Kiesel zu Chlorkiesel, in Schwefeldampf zu Schwefelkiesel; auch mit Stickstoff verbindet er sich direct zu Stickstoffkiesel. Mit mehreren Metallen geht er Verbindungen ein, welche Metalllegirungen gleichen.

Verbindungen des Kiesels.

Der chemische Charakter des Kiesels ist der eines Metalloids. Man pflegt den Kiesel gewöhnlich neben das Bor zu stellen und manche seiner Verbindungen gleichen allerdings sehr den entsprechenden Borverbindungen; durch Isomorphie stellt er sich neben das Zinn.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Bis vor einigen Jahren war nur eine Verbindung des Kiesels mit Sauerstoff gekannt, die Kieselsäure; Wöhler fand eine niedrigere Oxydationsstufe und Geuther hat es wahrscheinlich gemacht, dass mehrere solcher existiren.

Kieselsäure (Siliciumsäure). — Formel: SiO_2; Aeq. 30 oder 375; auch $Si\Theta_2(Si_2O_4)$, Aeq. 60 oder 750; auch SiO_3, Aeq. 45 oder 5625. — In 100: Kiesel 46,7 Sauerstoff 53,3.

Die Kieselsäure galt früher für eine Erde; sie wurde *terra vitrescibilis*, glasachtige Erde genannt, weil man sie als den wesentlichen Bestandtheil der zur Glasfabrikation dienenden Mineralien betrachtete. Bald nahm man sie für den Grundstoff aller anderen Erden, bald verwechselte man sie mit Thonerde und Kalkerde. Es war besonders Bergmann, welcher sie in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts als eine eigenthümliche Erde hinstellte. Dass ihr, im Gegensatz zu anderen Erden, die Fähigkeit abgehe, sich mit Säuren zu vereinigen, dass sie vielmehr mit Alkalien sich verbinde, war schon früh bemerkt worden; aber erst im Jahre 1811 sprach Smithson es aus, dass sie als eine schwache Säure zu betrachten sei, und bald darauf wurde von Berzelius nachgewiesen, dass sie eine der wichtigsten und verbreitesten Säuren des Mineralreichs ist. Weshalb die Kieselerde so spät erst den wirklichen Säuren zugezählt wurde, fällt nicht auf, wenn man beachtet, dass man früher glaubte, jede Säure sei ein löslicher, sauer schmeckender Körper; wer konnte, bei dieser Ansicht, die erdige, geschmacklose Kieselerde für eine Säure halten! Als man ums Jahr 1808 die Erden als Verbindungen von Metallen und Sauer-

stoff erkannt hatte, nahm man gleiche Zusammensetzung auch für die Kieselsäure an, indess gelang es erst viel später das Element isolirt zu erhalten, welches in der Kieselsäure mit Sauerstoff verbunden ist (Seite 937).

Die Kieselsäure kommt im Mineralreiche theils frei vor, theils verbunden mit Basen zu Kieselsäure-Salzen (Silicaten [1]). Die freie Kieselsäure des Mineralreichs ist entweder krystallisirt oder krystallinisch, oder aber sie ist amorph; in jenem Falle ist sie wasserfrei, hat sie das specif. Gewicht 2,6 bis 2,66 und wird sie von Alkalilaugen nicht, oder doch nur schwierig gelöst. Im anderen Falle ist sie wasserhaltig, hat sie das specif. Gewicht 2,1 bis 2,2 und wird sie von Alkalilaugen gelöst. Die Krystallform, in welcher die krystallisirte Kieselsäure auftritt, ist ein sechsseitiges Prisma (sechsseitige Säule), das in einer sechsseitigen Pyramide endet (Grundform Rhomboëder); die amorphe Kieselsäure erscheint in glasigen Massen von muschligem Bruche, gleicht einer eingetrockneten Gallerte.

Der Mineralog umfasst die Mineralien, welche wesentlich freie Kieselsäure sind, mit dem Namen Kieselmineralien und unterscheidet zahlreiche Arten. Wodurch ist die Verschiedenheit bedingt? Sie ist bedingt dadurch, dass diese Mineralien entweder aus krystallisirter Kieselsäure bestehen oder aus amorpher Kieselsäure, oder aus einem Gemenge von beiden — dass die physikalischen Eigenschaften derselben, in Folge der Art und Weise wie sich die Mineralien bildeten, verschieden sind — dass Beimengungen, oft nur geringe, von anderen, namentlich von färbenden Substanzen, ihnen gewisse Eigenthümlichkeiten verleihen. Man kann sagen: die Natur hat aus ein und derselben chemischen Substanz, durch Abänderung der Form und durch Beimengung anderer Stoffe, eine grosse Manchfaltigkeit von Mineralien hervorgebracht.

Alle Kieselmineralien, welche krystallisirte Kieselsäure sind, nennt man Quarz, und von allen Kieselmineralien, welche krystallisirte Kieselsäure enthalten, sagt man, dass sie quarzige Kieselsäure enthalten. Alle Kieselmineralien, welche aus amorpher Kieselsäure bestehen, werden Opal genannt, und von allen, welche diese enthalten, sagt man, dass sie opalartige Kieselsäure enthalten. Nur die wichtigsten und interessantesten dieser Mineralien können hier erwähnt werden, in Lehrbüchern der Mineralogie muss man das Speciellere suchen.

Die durch Glanz und Durchsichtigkeit, oft auch durch Grösse ausgezeichneten Krystalle des Quarzes (sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide) heissen Bergkrystalle. Sie kommen in krystallinischem Quarze, in oft grossen Höhlungen (Drusenräumen, Krystallhöhlen, Krystallkellern) vor, namentlich sehr schön in der Schweiz und auf Madagascar.

Minder ausgezeichnete Krystalle und besonders auch die, nur die sechsseitige Pyramide, keine Säulenflächen zeigenden, gruppirten, meist nicht durchsichtigen, sondern weisstrüben Krystalle des Quarzes, gehen unter dem Namen gemeiner Quarz.

[1]) Ich will hier bemerken, dass man im Deutschen von Schwefelsäure-Salzen, Salpetersäure-Salzen u. s. w. redet, nur selten diese Salze Sulfate, Nitrate u. s. w. nennt (Seite 143), dass man aber, im Gegentheil, viel gewöhnlicher das Wort Silicat braucht, als das Wort Kieselsäure-Salz. Namentlich pflegen die natürlichen Kieselsäure-Salze fast immer Silicate genannt zu werden. Man beachte dies.

Der nur mehr oder weniger deutlich krystallinische, oft fast dichte, weniger durchscheinende, auch weniger glänzende Quarz wird Quarzfels genannt. Ausser dass derselbe selbständig vorkommt, macht derselbe auch einen Gemengtheil verschiedener gemengter Gesteine aus, so des Granits und des Gneiss (II, 2, S. 13).

Die sogenannten Rheinkiesel sind abgerundete Trümmer (Gerölle) von Bergkrystall, die gewöhnlichen Kieselsteine sind Quarzgerölle. Der Quarzsand besteht aus Quarzkörnern, und im Sandstein sind die Quarzkörner durch ein Bindemittel aneinander gekittet.

Der Amethyst ist krystallisirter Quarz, mit stänglicher Absonderung, violett gefärbt durch Manganoxyd oder eine Eisensäure-Verbindung [1]).

Der Eisenkiesel ist durch eingemengtes Eisenoxyd roth, oder Eisenoxydhydrat gelb gefärbter Quarz; der Jaspis ist ein mit Thon und Eisenoxyd, der Kieselschiefer ein mit Thon und kohliger Substanz gemengter Quarz.

Die verschiedenen Varietäten von Opal — edler Opal, Hyalith, Resinit u. s. w. — sind, wie gesagt, wesentlich amorphe Kieselsäure und wasserhaltig.

Als Gemenge von quarziger und opalartiger Kieselsäure betrachtet man Chrysopras, Carneol, Chalcedon, Achat, Hornstein, Feuerstein, Kieselsinter, kieselig versteinertes Holz u. m. a. Die verschiedene Färbung, welche diese Mineralien zeigen, rührt bei einigen von Metalloxyden, bei anderen von organischer Substanz her. So verdankt der Carneol seine rothe Farbe dem Eisenoxyde, der Chrysopras die grüne Farbe dem Nickeloxydul, der Feuerstein die dunkle Farbe organischen Stoffen [2]). Im Achat wechseln verschieden gefärbte Schichten, oft schöne Zeichnungen bildend [3]). Das relative Verhältniss, in welchem quarzige und opalartige Kieselsäure darin vorkommen, pflegt man nach der Höhe des specifischen Gewichts zu schätzen, auch wohl nach dem Betrage des Wassergehalts; früher besonders nach der Menge des in Alkalilauge löslichen und des darin unlöslichen Antheils. Es wird später davon die Rede sein.

Die Mehrzahl der Kieselmineralien erleidet ausgedehnte und wichtige Verwendung. Der Bergkrystall, der Quarz, der weisse Sand, der Feuerstein, können für technische Zwecke als reine Kieselsäure benutzt werden, so namentlich für die Fabrikation von Glas und Porzellan. Amethyst, Carneol, Opal, Achat u. a. sind als Schmucksteine geschätzt. Chalcedon, Achat liefern dem Chemiker Reibschalen, dienen auch als Polirsteine. Der Kieselschiefer wird als Probirstein benutzt. Der Sandstein giebt ein treffliches Baumaterial ab.

Von der grossen Gruppe der Silicate, der natürlichen Kieselsäure-Salze, mögen hier nur der bekannte Feldspath (Doppelsilicat von Alkali und Thonerde) und das Zersetzungsproduct desselben, der Thon (wasserhaltiges Thonerdesilicat, oft gemengt mit Sand u. s. w.) erwähnt werden.

Die Pflanzen entnehmen dem Boden Kieselsäure, und manche in nam-

[1]) Heintz: Pogg. Ann. Bd. LX. S. 523. — [2]) Ebend. Bd. LX. S. 519.

[3]) Ueber die Entstehung des Achats (man schreibt auch Agat) Reusch: Pogg. Ann. CXXIII. S. 91; periodische Füllung und Entleerung eines Raums mit Kieselsäurelösung (Stürzen).

hafter Menge. Sie lagern sie vorzüglich in den äussersten Zellen der Oberhaut ab, verkieseln diese gleichsam damit und ertheilen dadurch den Stengeln, Blättern u. s. w. Steife, selbst Rauheit. Das Stroh des Getreides ist reich an Kieselsäure; in der glänzenden Rinde des spanischen Rohrs (Stuhlrohrs, *Calamus Rótang*), des Bambus (*Bambusa arundinacea*) kommt viel Kieselsäure vor. Die Fähigkeit des Schachtelhalms der Tischler (*Equisetum hiemale*), als Schleifmittel dienen zu können, beruht auf dessen grossem Gehalte an Kieselsäure. Die Blätter mancher Bäume, Sträucher, Stauden hinterlassen, vorsichtig verbrannt, eine Asche, welche, mit Salzsäure behandelt, einen Rückstand giebt, der sich als Kieselskelett der Epidermis-Zellen darstellt. Auch die äussersten Zellen der Baumrinde, der Kartoffelschale, der Haare der Pflanzen sind oft so verkieselt (Wicke).

In den Organismus der Thiere geht die Kieselsäure ebenfalls ein; in verhältnissmässig grosser Menge findet sie sich in den Federn und in den Haaren. Begreiflich muss sie auch in der Ernährungsflüssigkeit des Körpers, in dem Blute enthalten sein. Im Zusammenhange mit dem reichlichen Vorkommen in den Federn steht der erhebliche Gehalt des Eiweisses der Vögeleier, an Kieselsäure. Von Infusorien wird die Kieselsäure in enormer Menge zur Bildung ihrer Panzer verwandt. Unermessliche Lager von Panzern verwester Infusorien kommen an einigen Orten vor. Wir wissen durch Ehrenberg, dass der Polirschiefer, der Tripel, der Kieselguhr nur aus Kieselpanzern bestehen und dass diese auch im Feuerstein und ähnlichen kieseligen Mineralien enthalten sind. Ein sehr bekanntes Lager von Infusorienerde (Kieselguhr) ist das der Lüneburger Haide.

Ausgesuchte Stücke von Bergkrystall und von Quarz sind reine, oder doch fast reine Kieselsäure. Wirft man die zum Glühen erhitzten Minerale in Wasser, so werden sie rissig und lassen sich dann leicht pulverisiren, während sie, nicht so behandelt, wegen ihrer Festigkeit sehr schwer zu zerkleinern sind. Bei dem Glühen nehmen eisenhaltige Stellen eine gelbe Farbe an, sie können dann leicht erkannt und ausgeschlagen werden. Mancher weisse Sand ist sehr reine Kieselsäure, nachdem man ihn mit Salzsäure digerirt hat.

Völlig reine Kieselsäure, chemisch reine, wie man sagt, wird aus jedem Kieselminerale und aus den Silicaten auf folgende Weise erhalten und zwar im Zustande ausserordentlich feiner Zertheilung. Man schmilzt in einem irdenen Tiegel das hinreichend zerkleinerte Kieselmineral (am bequemsten weisser Sand, weil hier eine weitere Zerkleinerung nicht nöthig ist) mit dem $2^1/_2$fachen oder 3fachen Gewichte calcinirter Soda (wesentlich kohlensaures Natron) bis die Masse ruhig fliesst. Es entsteht kieselsaures Natron, die Kohlensäure entweicht und verursacht heftiges Schäumen und Uebersteigen, wenn man zu jäh die Masse zum Schmelzen bringt, während bei langsamem Erhitzen ein grosser Theil der Kohlensäure weggeht, ehe die Masse völlig schmilzt. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und nach hinreichendem Erkalten mit Wasser behandelt, in welchem sich das kieselsaure Natron löst, neben etwa vorhandenem überschüssigen kohlensauren Natron. Die durch Absetzenlassen geklärte Lösung giesst man, unter Umrühren, in mässig verdünnte Salzsäure, so dass die Flüssigkeit noch stark sauer bleibt. Das kieselsaure Alkali, auch natürlich das kohlensaure, werden durch die Salzsäure zerlegt; die Kieselsäure

scheidet sich aber nicht aus, sondern bleibt unter diesen Umständen gelöst (siehe unten). Man filtrirt die entstandene Lösung, wenn nöthig, und dampft sie, in Porzellan, zur vollständigen Trockne ein, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit starker Salzsäure, giebt nach einigen Stunden Wasser zu und erwärmt. Es löst sich Alles, bis auf die Kieselsäure, welche als ein schlammiger Bodensatz zurückbleibt. Man sammelt dieselbe auf einem Filter, wäscht sie sorgfältig aus, trocknet und glüht sie. Das Befeuchten des trocknen Rückstandes mit Salzsäure bezweckt, etwa vorhandene Basen, wie Eisenoxyd, Thonerde, Kalk u. s. w. zu entfernen; Wasser allein würde nur das Chlornatrium lösen. Es mag schon hier bemerkt werden, dass auf angegebene Weise die Kieselsäure bei der Analyse der Silicate geschieden wird, dass man also bei dieser, vollkommen reine Kieselsäure als Abfallproduct gewinnt.

Die so erhaltene Kieselsäure ist ein höchst zartes, geschmackloses Pulver, das sich rauh anfühlen lässt und zwischen den Zähnen knirscht. Das Pulver ist sehr beweglich, besonders heiss, der leiseste Hauch treibt es aus dem Tiegel, in welchem man es glüht. Durch äusserst heftiges Glühen im Gebläseofen erhält das Pulver die Beschaffenheit der krystallisirten Kieselsäure, der quarzigen [1]).

Wird Fluorkieselgas in Wasser geleitet, so scheidet sich Kieselsäure gallertartig aus (siehe Fluorkiesel). Presst man die Gallerte in einem Tuche aus, wäscht man sie sorgfältig, trocknet und glüht man sie, so resultirt äusserst reine amorphe Kieselsäure als sehr lockeres leichtes Pulver.

Die Kieselsäure ist in der heftigsten Hitze unserer Oefen unschmelzbar, aber in der mit Sauerstoffgas angeblasenen Weingeistflamme oder Leuchtgasflamme, natürlich auch Wasserstoffgasflamme, schmilzt sie zu einem farblosen Glase. Im geschmolzenen Zustande ist sie zähflüssig und kann sie, wie Glas, zu dünnen Fäden ausgezogen werden, die höchst elastisch sind und diese Eigenschaft in noch höherem Grade erhalten, wenn man sie weissglühend in Wasser taucht. Lässt man einen Tropfen der geschmolzenen Kieselsäure in kaltes Wasser fallen, so erstarrt er zu einer klaren Perle, die so hart ist, dass sie dem Hammer widersteht und selbst im Stahl Eindrücke macht (Gaudin).

Wie die Borsäure besitzt die Kieselsäure die interessante Eigenschaft, dass sie, für sich erhitzt höchst feuerbeständig, im Wasserdampfe sich verflüchtigt. Daher zeigt sich beim Schmelzen derselben in der durch Sauerstoffgas angeblasenen Flamme ein schwacher Rauch, welcher die Umgebung weiss beschlägt (Gaudin), und als Jeffreys in einen Ofen, worin Thonwaaren gebrannt wurden, Wasserdampf leitete, wurden bedeutende Mengen von Kieselsäure verflüchtigt, von denen sich ein Theil an der Mündung des Schornsteins in Gestalt eines zarten Schnees wieder ablagerte.

Sowohl die natürliche Kieselsäure, als die auf oben angegebene Weise dargestellte, aus Verbindungen abgeschiedene Kieselsäure, ist in Wasser

[1]) Mit dieser Angabe, für welche ich die Autorität nicht angeben kann, steht die Beobachtung von H. Rose im Widerspruch, dass krystallisirte Kieselsäure durch heftiges Glühen die Beschaffenheit der amorphen Kieselsäure erhält.

unlöslich und auch unlöslich in den gewöhnlichen Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Sie wird aber von Flusssäure gelöst, indem lösliche Kieselflusssäure entsteht. Dabei zeigt sich die krystallisirte Säure viel widerstandsfähiger als die amorphe; die erstere wird weit langsamer gelöst und ohne Wärmeentwicklung, die letztere weit rascher und unter oft beträchtlicher Erhitzung. Wenn man auf Schliffe von Achat oder Chalcedon Flusssäure einwirken lässt, so werden sie nicht gleichförmig geätzt, sondern einige Parthien werden stärker angegriffen, als andere, so dass Zeichnungen zum Vorschein kommen. Die tiefer geätzten Parthieen sind die, welche aus amorpher, opalartiger Kieselsäure bestehen, die erhabenen, weniger tief geätzten Parthieen sind krystallinische, quarzige Kieselsäure (v. Kobell [1]).

Beim Schmelzen der Kieselsäure mit Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien entsteht kieselsaures Alkali (Alkalisilicat), gleichgültig, ob die Kieselsäure natürliche, krystallisirte oder amorphe, oder ob sie künstlich dargestellte, aus Verbindungen abgeschieden, ist. Das entstandene kieselsaure Alkali ist löslich in Wasser, die Schmelze wird also von Wasser gelöst (siehe oben). Auch andere Basen (alkalische Erden, Erden und feuerbeständige Erzmetalloxyde) geben, bei hinreichend hoher Temperatur, mit der Kieselsäure Silicate, und meist schmelzbare, aber diese Silicate sind sämmtlich unlöslich in Wasser. Deshalb entstehen durch Salze dieser Basen in Lösungen der Alkalisilicate Niederschläge, Fällungen, von unlöslichen Silicaten, bisweilen auch von Doppelsilicaten.

So einander gleich sich die krystallisirte und die amorphe Kieselsäure beim Schmelzen mit Alkalihydraten und kohlensauren Alkalien verhalten, so verschieden zeigt sich ihr Verhalten beim Kochen von Alkalilaugen und Lösungen von kohlensauren Alkalien. Die pulvrige, sogenannte künstlich dargestellte Kieselsäure, löst sich in kochender Alkalilauge und in Lösungen von kohlensauren Alkalien sehr leicht auf, zu kieselsaurem Alkali, auch wenn sie rothgeglüht wurde. Die Kieselmineralien, welche aus krystallisirter Kieselsäure bestehen, wie Bergkrystall und Quarz, werden, selbst sehr fein gepulvert, von kochender Alkalilauge nicht, oder doch so gut wie nicht gelöst, während die Kieselmineralien, von denen man sagt, dass sie Gemenge von krystallisirter (quarziger) Kieselsäure und amorpher (opalartiger) Kieselsäure seien, zum grösseren oder geringeren Theile von kochender Alkalilauge gelöst werden. Es war Fuchs, welcher zuerst diese Beobachtung machte und daraus folgerte, die amorphe Kieselsäure sei in Alkalilauge löslich, die krystallisirte nicht. Nach ihm löst sich Opal so gut wie völlig in Alkalilauge, Quarz nicht, und von den anderen Kieselmineralien löst sich in der Lauge um so mehr, je reicher sie an opalartiger Kieselsäure sind, um so weniger, je reicher an quarziger Kieselsäure. Er bestimmte danach in diesen Mineralien das Verhältniss zwischen quarziger (krystallisirter) und opalartiger (amorpher) Kieselsäure.

Da, wie oben (Seite 943) gesagt wurde, das specifische Gewicht der krystallisirten Kieselsäure weit höher ist (2,6 bis 2,66), als der amorphen (2,1 bis 2,2), so sollte man glauben, dass die Kieselmineralien von ohngefähr 2,6 specif. Gewicht an Alkalilauge so gut wie nichts abgäben; dem

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 307. Dagegen: Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 177.

ist indess nicht so, Chrysopras, Achat, Chalcedon, selbst manche Flintensteine, deren specifisches Gewicht das angegebene ist, lösen sich doch oft zum beträchtlichen Theile in der Lauge. Wenn man also das höhere specifische Gewicht als das Zeichen reichlich vorhandener quarziger Kieselsäure nimmt, so muss man zugeben, dass unter Umständen auch die quarzige Kieselsäure von Alkalilauge gelöst werde. — Ein Chrysopras aus Schlesien, dessen specifisches Gewicht 2,624 war, hinterliess bei Versuchen Rammelsberg's [1]) nur 14,4 Procent unlöslichen Rückstand; ein Flintenstein von 2,6 specif. Gewicht nur 6,2 Procent solchen Rückstandes.

Wie ebenfalls früher gesagt ist, enthalten die Mineralien, in denen die Kieselsäure amorph vorkommt, Wasser. Je grösser dieser Wassergehalt, desto geringer ihr specifisches Gewicht und desto grösser im Allgemeinen auch die Löslichkeit in Alkalilauge. Der oben erwähnte Chrysopras von 2,624 specif. Gew., welcher 14,4 Proc. in Kalilauge unlöslichen Rückstand gab, enthielt 2 Proc. Wasser; ein anderer Chrysopras aus Ungarn, von 2,5 specif. Gew., enthielt 2,6 Wasser und hinterliess nach viermaligem Kochen mit Kalilauge nur 6,12 Proc. Rückstand. In dem erwähnten Feuersteine von 2,6 specif. Gewichte und 6,2 Proc. Rückstand, war der Wassergehalt 1,4 Proc.; in einem anderen von 2,62 specif. Gewicht 1,25 Procent und dieser hinterliess nach fünfmaligem Kochen mit Kalilauge 26,6 Procent Rückstand. Ein Kieselsinter von 8,8 Procent Wassergehalt löste sich bis auf 4,8 Proc. Eisenoxyd in Kalilauge.

Aus den Resultaten von Rammelsberg's Versuchen scheint nun hervorzugehen, dass es entweder eine amorphe Kieselsäure von verschiedenem Wassergehalte und dadurch bedingtem verschiedenen specifischen Gewicht giebt, die in Alkalilauge löslich ist, oder dass die Löslichkeit der Kieselmineralien in der Lauge gar nicht davon abhängt, ob sie die Kieselsäure krystallisirt oder amorph enthalten, sondern dass diese von dem Cohäsionszustande abhängig ist. Es mag dazu bemerkt werden, dass die höchst zarte Infusorienerde sich in Alkalilauge so leicht löst, wie die feinpulvrige künstlich dargestellte Säure, dass ferner die letztere durch sehr heftiges Glühen unlöslich wird und dass die Gebrüder Siemens unter einem Drucke von 4 bis 5 Atmosphären Quarzpulver in Natronlauge zu sehr concentrirter Lösung zu lösen vermochten.

Wenn man Fluorkieselgas in Wasser leitet, so scheidet sich die durch Zersetzung entstehende Kieselsäure, wie oben Seite 946 gesagt wurde, in der Form einer gelatinösen Masse aus. In demselben gallertartigen Zustande, als Kieselsäuregallerte, tritt die Kieselsäure auf, wenn man zu der auf irgend eine Weise bereiteten Lösung von kieselsaurem Alkali nach und nach eine Säure, z. B. Salzsäure, hinzugiebt. Ist die Lösung des kieselsauren Alkalis concentrirt, so entstehen sogleich trübe Gallertklumpen von Kieselsäure; ist die Lösung bis zu einem gewissen Grade verdünnt, so wird die Flüssigkeit auf allmäligem Zusatz der Säure, sobald diese in hinreichender Menge zugegeben ist, die Flüssigkeit sauer reagirt, schwach opalisirend und gesteht dann schneller oder langsamer, je nach dem Grade der Verdünnung, zu einer durchscheinenden, ja bisweilen fast ganz klaren Gallerte, so dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas aus demselben ausfliesst. Selbst die Kohlensäure wirkt so auf die Lösung der

[1]) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 177.

kieselsauren Alkalien; leitet man Kohlensäuregas in dieselbe, bis sie neutral wird, so scheidet sich entweder sogleich gelatinöse Kieselsäure aus, oder sie gesteht zu einer Gallerte.

Die Kieselsäuregallerte enthält die Kieselsäure offenbar als Hydrat, und in diesem Zustande ist sie nicht allein löslich in Alkalilauge, sondern auch löslich in Wasser, in verdünnten Säuren selbst kohlensäurehaltigem Wasser, und in ammoniakhaltigem Wasser. Die Löslichkeit in Wasser wird sehr verschieden angegeben und scheint danach von der Beschaffenheit der Gallerte, ob diese dichter oder weniger dicht, sehr abhängig zu sein. Struckmann [1]) fand, dass die wässrige Lösung der durch Kohlensäuregas gefällten, sorgfältig ausgewaschenen Kieselsäuregallerte, auf 4760 Thle. Wasser 1 Theil Kieselsäure enthielt; nach Maschke [2]) enthielt eine aus solcher Kieselsäuregallerte bereitete Lösung auf 1100 Thle. Wasser 1 Theil Kieselsäure; die mittelst Zersetzung von Fluorkieselgas durch Wasser erhaltene Gallerte gab Fuchs [3]) eine Lösung, in welcher auf 7700 Thle. Wasser 1 Theil Kieselsäure enthalten war. Kohlensäurehaltiges Wasser scheint etwas weniger von der Kieselsäuregallerte zu lösen, als Wasser, aber ammoniakhaltiges Wasser löst mehr, indem kieselsaures Ammon entsteht.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass nach Abscheidung der Kieselsäure als Gallerte, durch Salzsäure oder Kohlensäure, aus einer Lösung von kieselsaurem Alkali, in der von der Gallerte abfiltrirten Flüssigkeit sich stets etwas Kieselsäure gelöst befindet. Dampft man die Flüssigkeit bis zur vollständigen Trockenheit des Rückstandes ein (wenn Kohlensäure zur Abscheidung der Kieselsäure angewandt wurde, nachdem sie durch Salzsäure sauer gemacht ist) und übergiesst man den trocknen Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser, so bleibt die Kieselsäure, welche gelöst war, ungelöst zurück. Auf diese Weise ist man im Stande, aus jeder Lösung, welche Kieselsäure enthält, die Kieselsäure in den unlöslichen Zustand überzuführen; man macht die Lösung sauer und verdampft sie zur Trockne. Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass auch die getrocknete Kieselsäure selbst nicht mehr von Wasser gelöst wird.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich ferner, dass aus Lösungen von kieselsauren Alkalien, durch Säuren (Salzsäure oder Kohlensäure) gar keine Kieselsäuregallerte abgeschieden wird, wenn die Lösungen so verdünnt sind, als es die Löslichkeit der Kieselsäuregallerte in Wasser verlangt. Aber auch in weit concentrirteren Lösungen von kieselsauren Alkalien entsteht durch Salzsäure keine Fällung von Kieselsäuregallerte, wenn man die Säure nicht allmälig, sondern rasch zusetzt, und es lassen sich so sehr concentrirte Lösungen von Kieselsäure erhalten. Giebt man z. B. zu einer Lösung von kieselsaurem Kali, welche 3 Proc. Kieselsäure als kieselsaures Alkali enthält, unter Umrühren, möglichst rasch Salzsäure von 1,1 bis 1,13 specif. Gewicht, so bleibt die Lösung vollkommen klar. Dass nicht die etwa überschüssig zugesetzte Salzsäure das Lösungsmittel ist, geht daraus hervor, dass man die Säure nachträglich neutralisiren kann, z. B. durch die Lösung von kieselsaurem Alkali, ohne dass sich Kieselsäuregallerte ausscheidet. Giesst man die Lösung des kieselsauren Al-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 341. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 234. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 119.

kalis rasch in die Salzsäure, so kann sie sogar sehr concentrirt sein, und es erfolgt doch keine Ausscheidung von Kieselsäuregallerte, während, wenn man die Säure zu der Lösung nach und nach, tropfenweise geben würde, die ganze Lösung gelatinös erstarren würde. Es war Doveri [1]), welcher diese interessante Beobachtung machte. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung gesteht aber mit der Zeit gelatinös und wenn sie neutral beim Erwärmen. Dampft man die saure Lösung ein, so gelatinirt die Lösung bei einer gewissen Concentration; bringt man die Masse zur vollständigen Trockne, so ist die Kieselsäure vollständig unlöslich in Wasser und Säuren geworden, so nehmen Wasser und Salzsäure keine Kielsäure aus dem Rückstande auf. Darauf gründet sich das oben (Seite 945) mitgetheilte Verfahren zur Darstellung der Kieselsäure und die Scheidung der Kieselsäure.

Aus der von Salzsäure sauren Lösung der Kieselsäure fällen Ammoniakflüssigkeit und eine Lösung von kohlensauren Ammon einen weissen Niederschlag von hydratischer Kieselsäure. Danach verhält sich die Lösung wie die Lösung einer Base, und deshalb namentlich glaubte man früher, die Kieselsäure gehöre zu den Erden.

Dass man eine von Salzsäure saure Lösung von Kieselsäure neutralisiren könne, ohne Ausscheidung von Kieselsäuregallerte, ist oben gesagt worden. Eine solche Lösung enthält aber begreiflich, neben der Kieselsäure, Chlorkalium oder Chlornatrium. Es ist indess auch möglich, eine reine wässrige Lösung von Kieselsäure darzustellen, die weit concentrirter ist, als die von Struckmann, Maschke und Fuchs erhaltenen oben erwähnten Lösungen, und zwar, wie diese Lösungen, ebenfalls aus Kieselsäuregallerte.

Wenn man sehr lockere, also aus sehr verdünnten Lösungen von kieselsaurem Alkali durch Salzsäure oder Kohlensäure erhaltene Kieselsäuregallerte, sorgfältigst mit kaltem Wasser auswäscht — zweckmässig in einem Verdrängungsapparate, so dass sie immer mit Wasser bedeckt ist, oder indem man sie, in Leinen eingeschlagen, in oft zu erneuerndes destillirtes Wasser hängt — und dann mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt in einem Kolben anhaltend (12 bis 16 Stunden) kocht, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers, so löst sie sich auf, bis auf einige Parthieen, welche cohärenter geworden sind. Die von dem Ungelösten abgegossene Lösung kann dann durch Einkochen in einem Kolben concentrirt werden, so dass sie sechs und mehr Procent Kieselsäure enthält. Durch Verdunsten über Schwefelsäure lässt sie sich auf 10 Procent Gehalt bringen; sie ist dann dickflüssig ölig, wird aber durch Wasser wieder dünnflüssig. Je nach der Concentration ist sie mehr oder weniger milchweiss und mit gelbrother Farbe opalisirend, so dass sich in derselben die Kieselsäure in einem Mittelzustande zwischen Suspension und wirklicher Lösung zu befinden scheint (Kühn [2]).

Erhitzt man, nach Maschke [3]), die aus verdünnten Flüssigkeiten erhaltene Kieselsäuregallerte für sich in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit, so verflüssigt sie sich, indem eine vollständige Lösung entsteht. In einer solchen Lösung fand Maschke den Gehalt an Kieselsäure zu

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 256. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 1. — [3]) Ebend. Bd. LXVIII, S. 234.

2,5 Procent. Natürlich resultirt ebenfalls eine Lösung, wenn man die Gallerte unter Zusatz von Wasser auf angegebene Weise erhitzt.

Auch durch Dialyse lässt sich eine concentrirte wässrige Lösung von Kieselsäure darstellen. Man giesst eine Lösung von kieselsaurem Natron in überschüssige verdünnte Salzsäure, wobei, wie oben gesagt, keine Ausscheidung von Kieselsäure erfolgt. Diese Lösung verliert nun im Dialysator [1]) (Seite 37) sowohl das Chlornatrium als auch die Salzsäure und es bleibt eine wässrige Lösung von Kieselsäure in demselben zurück. Beim Einkochen in einem Kolben lässt sich diese beträchtlich concentriren (Graham [2]).

Die Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten der auf vorerwähnte Weise bereiteten Kieselsäurelösungen weichen nicht unerheblich von einander ab. Kühn sagt, die Lösung (natürlich die von ihm dargestellte) schmecke etwas zusammenziehend und röthe Lackmuspapier nicht. Graham's Lösung war geschmacklos, verursachte aber im Munde ein lange anhaltendes unangenehmes Gefühl und reagirte sauer, etwas stärker als Kohlensäure. — Kühns Lösung war schon bei 10 Procent Gehalt dickflüssig (siehe oben), Graham's Lösung auch bei 14 Procent Gehalt ganz dünnflüssig. — Kühn sagt, dass seine Lösung beliebig lange aufbewahrt werden konnte, ohne Veränderung zu erleiden, Graham giebt an, dass auch die reinste Lösung, wenn sie nicht sehr verdünnt sei, nach einiger Zeit opalisirend werde und dann coagulire. — Aus Kühn's Lösung von 5 Procent Gehalt wurde durch Alkohol die Kieselsäure theilweis als zartes Pulver gefällt. Graham's und Maschke's Lösungen wurden durch Alkohol nicht gefällt. — Nach Graham wird die durch Dialyse erhaltene Lösung in wenigen Minuten coagulirt durch eine Lösung, welche nur $^1/_{10000}$ kohlensauren Alkalis oder einer kohlensauren Erde enthält, aber nicht durch Ammoniakflüssigkeit, nicht durch neutrale und saure Salze, nicht durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure. Wenige Blasen Kohlensäuregas durch die Lösung geleitet, machen, dass sie nach einiger Zeit coagulirt. Salzsäure giebt der Lösung Beständigkeit, dasselbe bewirkt ein geringer Zusatz von Alkalilauge. Maschke sagt, dass seine Lösung durch concentrirte Salzlösungen coagulirt wurde.

Eine reine wässrige Lösung von Kieselsäure resultirt auch bei der Zersetzung von Schwefelkiesel durch Wasser. Schwefelkiesel setzt sich mit Wasser um zu Kieselsäure und Schwefelwasserstoff, die Kieselsäure bleibt in Wasser gelöst, der Schwefelwasserstoff dunstet aus der Lö-

[1]) Ein geeigneter Dialysator wird auf folgende Weise erhalten. Man macht aus einem 2 bis 3 Zoll breiten, 1 bis $1^1/_2$ Fuss langen Streifen einer Gutta-Percha-Platte einen Kreis, indem man die durch Erwärmen erweichten Enden aneinander schweisst. Durch Ueberspannen von nassem Pergamentpapier und Befestigen desselben mit Bindfaden bildet man aus dem Kreise ein siebförmiges Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht. Dies ist der Dialysator. Man giesst die zu dialysirende Flüssigkeit in das Gefäss und lässt dies auf recht oft zu erneuerndem Wasser schwimmen oder stellt es in dies; die Krystalloide gehen durch die Membran (das Pergamentpapier) hindurch, die Colloide bleiben im Dialysator in der Flüssigkeit zurück. Vor dem Gebrauche des Dialysators muss man sich auf das Genaueste davon überzeugen, dass der Pergamentboden keine kleinen Löcher hat. Man füllt den Dialysator mit Wasser, schwitzt dies an einer Stelle hindurch, so muss man diese decken. Man bestreicht sie mit Eiweiss und erwärmt sie bis zum Gerinnen des Eiweisses. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 36.

sung ab. Fremy giebt an, dass sich die verdünnte Lösung monatelang unzersetzt aufbewahren lasse, dass sie aber beim Abdampfen, beim Erhitzen, und auf Zusatz von Alkalisalzen gelatinire.

Alle Chemiker, welche sich mit der Darstellung von Kieselsäurelösungen beschäftigt haben, haben auch das Verhalten beim Verdunsten, so wie das Verhalten der Kieselsäuregallerte beim Eintrocknen untersucht. Nach Kühn bleibt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung wasserhaltige Kieselsäure von opalartigem Ansehen, aber grosser Porosität zurück, unlöslich in Wasser. Bei schwachem Glühen geht das Wasser weg und dann ist der Rückstand dem Opal in hohem Grade ähnlich; bei starkem Glühen wird er weiss, undurchsichtig und verliert den Zusammenhang. — Graham's Lösung, bei 15° C. unter der Glocke der Luftpumpe zur Trockne gebracht, hinterliess eine durchsichtige, stark glänzende, glasige Masse, unlöslich in Wasser und nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure 22 Procent Wasser enthaltend. — Maschke's Lösung gab bei freiwilligem Verdunsten eine durchsichtige Masse, welche durch weiteres Austrocknen zerriss und endlich zu hartbrüchigen durchsichtigen Platten wurde, die, nach ihm, ganz die Eigenschaften des edlen Opals besassen. Wird Kieselsäuregallerte, unmittelbar nachdem sie ausgewaschen, dem freiwilligen Austrocknen überlassen oder bei gelinder Wärme getrocknet, so bleibt ebenfalls eine opalartige Masse zurück, die aber nur durchscheinend und die sehr rissig ist; lässt man aber die Gallerte vor dem Austrocknen mehrere Tage oder Wochen stehen, so scheint sie zusammenzusintern und giebt dann, in gelinder Wärme ausgetrocknet, einen dem Opal völlig ähnlichen Rückstand. — Eine fast durchsichtige Gallerte, welche aus einer Lösung von kieselsaurem Alkali durch Zugeben von Salzsäure entstanden war, gab mir, nachdem dieselbe, unzertheilt, durch Einhängen in Wasser so viel als möglich ausgelaugt worden war, bei freiwilligem Austrocknen, das unter sehr bedeutender Verminderung des Volumens erfolgte, einen glasigen Rückstand, der Glas mit Leichtigkeit ritzte. — Die durch Zersetzung von Schwefelkiesel durch Wasser erhaltene Kieselsäurelösung gab Fremy beim Verdunsten im Vacuo eine glasige, poröse, Glas ritzende Masse.

Dass die Kieselsäure, wenn sie aus Verbindungen tritt, von Wasser und kohlensäurehaltigem Wasser gelöst werden kann, ist für das Vorkommen der Kieselsäure in der Natur von grosser Wichtigkeit. Daher kommt es zunächst, dass die aus der Erde hervordringenden Wasser etwas Kieselsäure gelöst enthalten. Fast jedes Quellwasser und Brunnenwasser hinterlässt, wenn man es unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne eindampft und wenn man dann die trockne Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, einen Rückstand von Kieselsäure. In einigen Mineralwässern, namentlich heissen, ist die Menge der gelösten Kieselsäure beträchtlich z. B. in der heissen Quelle des Reikum und in dem kochenden Geisir auf Island. Das Wasser des letzteren enthält nach Landberger $^1/_2$ Proc. Kieselsäure. Dass sich in den kieselsäurereichen Wassern meist zugleich kohlensaures Alkali, überhaupt Alkalisalze finden, rührt davon her, dass die Kieselsäure hauptsächlich von der Zersetzung kieselsaurer Alkalien herstammt, mag diese Zersetzung im Innern der Erde durch Wasser allein, oder durch Kohlensäure, überhaupt saure Gase und Dämpfe herbeigeführt

sein [1]). Kieselsäurereiche Wasser veranlassen die Entstehung von Kieselsinter; so ist die Mündung des Geisirs von Kieselsinter (Geyserit) umgeben. Die aus den Silicaten der Ackererde, wahrscheinlich durch Kohlensäure abgeschiedene Kieselsäure geht in wässriger Lösung in die Pflanzen ein, und die kieseligen Petrefacten (Versteinerungen) sind unter Mitwirkung von kieselsäurereichem Wasser auf die organischen Substanzen entstanden. Achate, Chalcedone, Opale und wahrscheinlich auch der meiste Quarz haben sich aus wässriger Lösung der Kieselsäure abgeschieden. Nach Sénarmont [2]) erhält man mikroskopische Krystalle von Quarz, wenn man eine Lösung von Kieselsäure in kohlensäurehaltigem oder salzsäurehaltigem Wasser, in Röhren eingeschlossen, sehr langsam auf 200 bis 300° C. erhitzt.

Wie es kommt, dass die in Wasser gelöste Kieselsäure beim Verdunsten der Lösung ganz unlöslich in Wasser wird und dass sich aus der Lösung die Kieselsäure als ebenfalls unlösliche oder doch nur wenig lösliche Gallerte ausscheidet, ist unerklärt. Man kann jetzt nur sagen, dass es eine lösliche und eine unlösliche Modification der hydratischen Kieselsäure gebe (Berzelius, Graham), etwa so, wie wir eine lösliche und unlösliche Wolframsäure haben. Möglich auch, dass ein lösliches, wasserreicheres, und ein unlösliches, wasserärmeres Hydrat der Kieselsäure existirt, denn dass in der Lösung der Kieselsäure und in der Kieselsäuregallerte, so wie in der opalartigen Kieselsäure, die Kieselsäure im Hydratzustande sich befindet, dürfte wohl ausser Zweifel sein.

Nach dem Wassergehalte der opalartigen Kieselmineralien, welcher ohngefähr von 6 bis 12 Procent schwankt, nimmt Damour verschiedene Hydrate in denselben an, und wenn man den Wassergehalt der durch Verdampfen der Lösungen und durch Trocknen der Gallerte erhaltenen Kieselsäure betrachtet, so muss es noch mehr Hydrate geben. Doveri [3]) sagt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vacuo getrocknete hydratische Kieselsäure etwa 17 Procent Wasser enthalte, was der Formel: HO, SiO_3 oder $2\,HO, 3\,SiO_2$ entspreche (16,6 Proc. Wasser) und dass sie, bei 100° C. getrocknet, die Formel: $HO, 2\,SiO_3$ oder $HO, 3\,SiO_2$ habe. Fuchs [4]) dagegen fand in der getrockneten hydratischen Kieselsäure nur etwas über 9 Procent Wasser, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet war, was den Formeln: $HO, 2\,SiO_3$ oder $HO, 3\,SiO_2$ entspricht (8,9 Proc. Wasser); die bei 100° C. getrocknete Säure enthielt gegen 7 Proc. Wasser, der Formel: $HO, 4\,SiO_2$ entsprechend (6,8 Proc. Wasser). Da sich für dies Hydrat keine einfache Formel ergiebt, wenn man die Kieselsäure nach der Formel: SiO_3 zusammengesetzt hält, so glaubt er, dass aus diesem Grunde diese Formel zu verwerfen sei. Die Formel: $HO, 3\,SiO_3$ würde nur 6,1 Proc. Wasser verlangen. Die glasige Masse, welche beim Verdunsten der aus Schwefelkiesel erhaltenen Kieselsäurelösung zurückbleibt, ist, nach Fremy, das Hydrat: HO, SiO_3 ($= 2\,HO, 3\,SiO_2$), bisweilen ein Hydrat mit nur halb soviel Wasser. Dass Graham in dem glasigen Rückstande vom Verdunsten der Kieselsäurelösung 22 Procent Wasser fand, wurde schon oben angegeben.

[1]) Siehe die schöne Abhandlung von Bunsen: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 1. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 214. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 258. — [4]) Ebend. Bd. LXXXII, S. 120.

Lässt man Kieselsäureäther (kieselsaures Aethyloxyd [1]) in feuchter Luft sich sehr allmälig zersetzen (mehrere Monate sind dazu erforderlich), so bleibt die Kieselsäure als durchscheinende Masse zurück, die nach Ebelmen [2]) 20 bis 22 Procent Wasser enthält. Ist der Aether nicht frei von Salzsäure (wie der bei der Destillation zuerst übergehende Antheil), so erscheint der Rückstand dem Kieselminerale ähnlich, das Hydrophan [3]) genannt wird, eben so der Rückstand, welcher bleibt, wenn man Chlorkiesel mit überschüssigem Weingeist vermischt, an feuchter Luft stehen lässt.

Doveri giebt an, ein Hydrat der Kieselsäure in farblosen durchsichtigen Nadeln von grossem Glanze erhalten zu haben, indem er eine Lösung von Kupferchlorid mit kieselsaurem Kali fällte, den Niederschlag von kieselsaurem Kupferoxyd in Salzsäure löste, aus der filtrirten Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernte und die so entstehende Lösung der Kieselsäure in salzsäurehaltigem Wasser über Kalk im luftleeren Raume verdampfte. Den Krystallen war amorphe Kieselsäure beigemengt.

Die procentische Zusammensetzung der Kieselsäure, das Verhältniss des Kiesels zum Sauerstoff in derselben wurde von Berzelius direct ermittelt, indem er eine gewogene Menge Kiesel zu Kieselsäure oxydirte. Der Versuch ergab den Sauerstoffgehalt der Säure zu 51,92 Proc. Später wurde von Pelouze [4]) der Sauerstoffgehalt der Säure auf indirectem Wege bestimmt, nämlich aus der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung des Chlorkiesels berechnet, und denselben Weg hat neuerlichst auch Dumas [5]) eingeschlagen. Der Chlorkiesel, das Kieselsuperchlorid, zerfällt mit Wasser geradeauf in Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Daraus ergiebt sich, dass das Chlor im Chlorkiesel gegen eine äquivalente Menge von Sauerstoff ausgetauscht wird. Nun lässt sich die Menge des Chlors in der bei der fraglichen Zersetzung entstandenen Chlorwasserstoffsäure sehr leicht durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd ermitteln. Führt man diese Ermittlung an einer gewogenen Menge von Chlorkiesel aus, so ergiebt die Differenz zwischen der Menge des ermittelten Chlors

[1]) Zur Darstellung des Kieselsäureäthers giebt man nach und nach absoluten Alkohol zu Chlorkiesel; es entsteht eine heftige Reaction und Salzsäure wird gebildet, unter bedeutender Temperaturverminderung. Die Flüssigkeit bleibt klar und farblos. Wenn das Gewicht des Alkohols dem des Chlorkiesels fast gleich ist, hört die Gasentwickelung auf und die Temperatur steigt merklich. Man fügt dann noch das Zehnfache des verbrauchten Alkohols hinzu und destillirt. Zuerst entweicht Salzsäure, dann, gegen 90° C. ein sehr saures Product und hierauf steigt die Temperatur sehr schnell. Sobald der Siedepunkt auf 160° C. gestiegen, wechselt man die Vorlage und zwischen 160° bis 180° C. destillirt dann fast Alles über, wenn der angewandte Alkohol wasserfrei war. Das Destillat ist gewöhnlich etwas sauer; man giesst einige Tropfen Weingeist zu und destillirt von Neuem. Beinahe Alles destillirt zwischen 165 bis 170° C. Eine dritte Destillation reicht gewöhnlich hin, um den Siedepunkt auf 160° bis 166° C. festzustellen. Der Aether ist eine klare Flüssigkeit von 0,933 specif. Gewicht bei 20° C. Er ist unlöslich in Wasser, wird aber allmälig dadurch unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure und Bildung von Weingeist zersetzt. Er brennt mit hellleuchtender Flamme unter Abscheidung von staubförmiger Kieselsäure, die nicht löslich ist in Alkalien (Ebelmen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 359). — [2]) Journ f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 359. — [3]) Es ist trübe, undurchsichtig, wird aber im Wasser durchscheinend; daher der Name. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXXV, S. 79. — [5]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. CXIII, S. 31.

und der angewandten Menge Chlorkiesel die Menge Kiesel, welche mit jener Menge Chlor verbunden ist. Für die gefundene Menge Chlor hat man nun die äquivalente Menge Sauerstoff zu berechnen, um die Zusammensetzung der Kieselsäure, das Verhältniss des Kiesels zum Sauerstoff in derselben, zu erfahren. Es leuchtet ein, dass das Resultat der ganzen Operation abhängig ist von den Aequivalenten des Silbers und des Chlors.

Pelouze, welcher das Aequivalent (Atomgewicht) des Silbers zu 107,92, das des Chlors zu 35,456 nahm, fand, dass der Chlorkiesel in 100 aus 16,713 Kiesel und 83,287 Chlor bestehe; Dumas, welcher das Aequivalent des Silbers zu 108, das des Chlors zu 35,5 nahm, fand, dass der Chlorkiesel in 100 16,52 Kiesel und 83,48 Chlor enthalte. Lassen wir das letztere Resultat, als das neuere, gelten. Für 83,48 Chlor sind 18,81 Sauerstoff das Aequivalent ($35,5 : 8 = 83,48 : 18,81$) und diese verbinden sich daher mit 16,52 Kiesel zu Kieselsäure; die procentische Zusammensetzung der Kieselsäure ist hiernach: 46,75 Kiesel, 53,25 Sauerstoff.

Wenn die Kieselsäure aus 1 Aeq. Kiesel und 1 Aeq. Sauerstoff besteht, also die Formel: SiO erhält, so berechnet sich aus der procentischen Zusammensetzung der Kieselsäure das Aequivalent (Atomgewicht) des Kiesels zu 7, denn

$$53,25 : 46,75 = 8 \text{ (1 Aeq. Sauerstoff)} : 7.$$

Das Aequivalent (Atomgewicht) der Kieselsäure ist dann $7 + 8 = 15$ (SiO).

Nimmt man an, dass die Kieselsäure nach der Formel: SiO_2 zusammengesetzt sei, also auf 1 Aeq. Kiesel 2 Aeq. Sauerstoff enthalte, so berechnet sich das Aequivalent des Kiesels begreiflich zu 14, denn

$$53,25 : 46,75 = 16 \text{ (2 Aeq. Sauerstoff)} : 14.$$

Das Aequivalent der Kieselsäure ist dann $14 + 16 = 30$ (SiO_2).

Betrachtet man die Kieselsäure als bestehend aus 1 Aeq. Kiesel und 3 Aeq. Sauerstoff, giebt man ihr die Formel: SiO_3, so berechnet sich das Aequivalent des Kiesels zu 21, denn

$$53,25 : 46,75 = 24 \text{ (3 Aeq. Sauerstoff)} : 21.$$

Das Aequivalent der Kieselsäure wird dann $21 + 24 = 45$ (SiO_3).

Welche Formeln von diesen nun für die Kieselsäure die wahrscheinlichste ist und wie danach das Aequivalent, das Atomgewicht, des Kiesels zu nehmen ist, davon wird in dem Folgenden die Rede sein.

Kieselsäure-Salze (Silicate), Aequivalent (Atomgewicht) der Kieselsäure und des Kiesels. — Wie schon Seite 947 gesagt worden ist, sind nur die Kieselsäure-Salze der Alkalien (Alkalimetalle) löslich in Wasser, alle anderen Salze der Säure unlöslich. Auch die Doppelsalze, welche die Alkalisilicate mit anderen Silicaten bildet, sind unlöslich.

Lösungen von kieselsaurem Alkali entstehen, wenn amorphe Kieselsäure mit Lösungen von Alkalihydraten oder von kohlensauren Alkalien gekocht werden; die Kieselsäure deplacirt also auf nassem Wege das Hydratwasser wie die Kohlensäure. Dass die Bildung von Kieselsäure-Salz bei Anwendung von Lösungen der kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure erfolgt, hat Doveri nachgewiesen, während Berzelius glaubte, das kohlensaure Alkali werde nicht zerlegt, bewirke nur

die Umwandlung der in Wasser unlöslichen Modification der Kieselsäure in die in Wasser lösliche Modification; die Kieselsäure sei also nicht als kieselsaures Alkali gelöst, sondern, frei, von Wasser gelöst.

Kieselsaures Alkali entsteht ferner beim Schmelzen von Alkalihydraten und kohlensauren Alkalien mit Kieselsäure (krystallisirter oder amorpher); die Kieselsäure deplacirt unter diesen Umständen mit Leichtigkeit das Hydratwasser und die Kohlensäure. Auch die Alkalisalze weit mächtigerer Säuren als die Kieselsäure ist, werden von der Kieselsäure zerlegt, wenn man sie mit dieser glüht, nämlich die Salze aller Säuren, welche weniger feuerbeständig sind als die Kieselsäure, welche keine so hohe Temperatur ertragen können ohne sich zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden. Erhitzt man z. B. schwefelsaures Natron mit Kieselsäure, so entsteht kieselsaures Natron, so wird also die Schwefelsäure deplacirt.

Die unlöslichen Kieselsäure-Salze, also die der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde, lassen sich durch Wechselzersetzung mittelst Lösungen der kieselsauren Alkalien erhalten, aber auch, wie die Alkalisalze, durch hinreichend starkes Erhitzen der Basen, der Hydrate, der Kohlensäure-Salze und anderer Salze der Basen, mit Kieselsäure darstellen. Es kommt hierbei allerdings in Betracht, dass die Hydrate, Kohlensäure-Salze und viele andere Salze dieser Basen schon für sich in höherer Temperatur zersetzt werden, mit Zurücklassung der Base, aber auch feuerbeständige Salze dieser Basen werden zersetzt, wenn die Säure der Salze in höherer Temperatur flüchtig ist, oder Zersetzung erleidet.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich die grosse Feuerbeständigkeit der Kieselsäure-Salze der feuerbeständigen Basen; sie schliessen sich in dieser Beziehung den Borsäure-Salzen und Phosphorsäure-Salzen an und wie diese sind sie schmelzbar und erstarren nach dem Schmelzen zu krystallinischen oder glasigen Massen. Namentlich erscheinen die Kieselsäure-Salze zweier verschiedenartiger Basen, die Doppelsalze, die Doppelsilicate, beim Erstarren nach dem Schmelzen als ein Glas. Das gewöhnliche Glas besteht im Wesentlichen aus solchen geschmolzenen Doppelsilicaten, nämlich kieselsaurem Alkali und kieselsaurem Kalk, oder kieselsaurem Alkali und kieselsaurem Bleioxyd. Auch die glasigen Schlacken von Hüttenprocessen enthalten solche Doppelsilicate.

So leicht es bei den meisten Salzen anderer Säuren ist, zu erkennen oder herauszufühlen, ob sie als neutrale, als saure, oder basische zu betrachten sind, so unmöglich ist dies noch in diesem Augenblicke bei den Kieselsäure-Salzen. Ganz ungezwungen erscheint der Salpeter als ein neutrales Salz; wir haben Recht ihm die Formel: KaO, NO_5 zu geben, nach welcher er aus 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Salpetersäure besteht. Denken wir uns nämlich das Aequivalent des Kalis festgestellt zu 47,12 (KaO), so sind in dem Salpeter mit 1 Aeq. Kali (47,12) 54 Salpetersäure verbunden; diese Menge Salpetersäure nicht für 1 Aeq. Salpetersäure zu halten, giebt es keinen Grund. 54 Salpetersäure bestehen aber, nach der Analyse (Seite 420), aus 40 Sauerstoff und 14 Stickstoff. Nehmen wir das Aequivalent des Sauerstoffs zu 8 an ($O = 8$), so sind die 40 Sauerstoff 5 Aeq. Sauerstoff, und lassen wir 14 Stickstoff für 1 Aeq. Stickstoff gelten, so ist eben die Formel für die wasserfreie Salpetersäure in dem Salpeter: NO_5. In dem Salpeter steht also der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff der Säure in dem Verhältnisse von 1:5, und da wir den Salpeter mit gutem

Grunde für ein neutrales Salpetersäure-Salz halten, so nennen wir jedes Salpetersäure-Salz ein neutrales, in welchem der Sauerstoff der Salpetersäure das Fünffache ist vom Sauerstoff der Base (Seite 411 und 420). — Ebenso erscheint das gewöhnliche schwefelsaure Kali als ein neutrales Salz; es enthält auf 47,12 Kali (1 Aeq.) 40 Schwefelsäure, welche aus 16 Schwefel und 24 Sauerstoff bestehen. 40 ist daher das Aequivalent der Schwefelsäure, wenn wir das schwefelsaure Kali als bestehend betrachten aus 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Schwefelsäure; die Formel für das Salz ist KaO, SO_3; nach welcher der Sauerstoff der Schwefelsäure das Dreifache vom Sauerstoff des Kalis beträgt. Das Salz erhält die Formel: $2\,KaO, S_2O_6$ oder $2\,KaO, S\Theta_3$ wenn wir die Schwefelsäure für eine zweibasische Säure nehmen (Seite 56 und 144). Auch für den letzteren Fall bleibt für den Sauerstoff der Base und für den Sauerstoff der Säure das Verhältniss 1 : 3. Ein neutrales Schwefelsäure-Salz ist also ein solches, in welchem dies Verhältniss stattfindet.

Wäre nun ein kieselsaures Kali zu erhalten, das eben so bestimmt den Charakter eines neutralen Salzes zeigte, wie das salpetersaure Kali und schwefelsaure Kali, oder gäbe es ein derartiges Kieselsäure-Salz einer anderen Base: RO, z. B. ein kieselsaures Bleioxyd oder einen kieselsauren Baryt, eben so bestimmt neutral, wie salpetersaures Bleioxyd und salpetersaurer Baryt, so würde man ein solches Salz als bestehend betrachten aus 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Kieselsäure, so würde man also die Menge Kieselsäure für ein Aequivalent Kieselsäure nehmen, welche mit resp. 47,12 Kali, 112 Bleioxyd, 76,5 Baryt in den Salzen verbunden wäre. Diese Menge würde 15 oder 30 oder 45 sein, wenn der Kieselsäure eine von den drei oben aufgeführten Formeln zukommt, nämlich SiO oder SiO_2 oder SiO_3; wäre sie eine andere, so würde keine dieser Formeln angenommen werden können, und man würde die Formel daraus finden. Man berechnete aus der procentischen Zusammensetzung der Kieselsäure die Menge des Sauerstoffs in dem gefundenen Aequivalente der Kieselsäure und erführe daraus die Anzahl der Aequivalente Sauerstoff im Aequivalente der Säure; der Rest wäre resp. 1 Aeq. oder 2 Aeq. Kiesel. Das gefundene Aequivalent der Kieselsäure würde vervielfacht (verdoppelt, verdreifacht) werden, wenn Gründe vorlägen, die Säure für eine mehrbasische zu halten.

Nun ist aber nicht ein einziges Kieselsäure-Salz gekannt, von welchem man sagen könnte, es sei mit vollkommenen Rechte ein neutrales Salz zu nennen, also z. B. kein Salz einer Base: RO, welchem mit Sicherheit die Formel: RO + 1 Aeq. Kieselsäure gegeben werden könnte. Die Kieselsäure verbindet sich mit ein und derselben Base in oft sehr verschiedenen Verhältnissen, giebt also mit ein und derselben Base verschiedene Silicate, aber es fehlt an Anhaltspunkten zur Beurtheilung, welches von diesen Silicaten für das neutrale Silicat zu nehmen sei.

Die Natur bietet uns Silicate, häufig sehr gut krystallisirte, in grosser Menge. In diesen zeigt sich nun das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zum Sauerstoff der Säure ausserordentlich verschieden. Neben den einfachen Verhältnissen 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, kommen Verhältnisse vor wie 1 : $2^1/_2$, 1 : $2^1/_4$, 1 : $1^1/_2$, 1 : $1^1/_4$. . . 1 : $^2/_3$ u. s. w. [1]). Bei welchem

[1]) Eine tabellarische Uebersicht des Sauerstoffverhältnisses in den wichtigsten Silicaten findet sich in Rammelsberg's Handbuche der Mineralchemie.

Verhältnisse sind nun die Silicate als neutrale zu betrachten? Die Frage ist eben nicht zu entscheiden, nur so viel lässt sich sagen, dass man entweder diejenigen Salze für neutrale zu halten habe, worin der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff der Säure in dem Verhältnisse 1 : 2 steht, oder diejenigen Salze, in denen das fragliche Verhältniss 1 : 3 ist.

Der Wollastonit (Tafelspath) ist krystallisirter kieselsaurer Kalk. Die Analysen haben in demselben durchschnittlich etwa 47,6 Kalk und 52,4 Kieselsäure ergeben. Auf 1 Aeq. Kalk (28) kommen demnach also 30,8 Kieselsäure. Wie oben (Seite 955) ermittelt, ist der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure 53,25 Procent; in 30,8 Kieselsäure sind also 16,4 Sauerstoff enthalten. Da die Menge des Sauerstoffs in 1 Aeq. Kalk 8 beträgt, so ist offenbar im Wollastonit der Sauerstoff der Kieselsäure das Zweifache vom Sauerstoff des Kalks, und betrachtet man den Wollastonit als bestehend aus 1 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Kieselsäure, so sind im Aequivalente Kieselsäure 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, so ist die Formel für die Kieselsäure: SiO_2, für den Wollastonit: CaO, SiO_2, welche neutralen kieselsauren Kalk bezeichnet. Jedes andere Kieselsäure-Salz, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure das Zweifache vom Sauerstoff der Base beträgt, würde dann ebenfalls ein neutrales Silicat genannt. Die ausgeführten Analysen des Wollastonits genügen vollkommen, das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zum Sauerstoff des Kalks erkennen zu lassen, aber sie sind begreiflich nicht geeignet, das richtige Aequivalent des Kiesels zu geben. Dies berechnet sich weit genauer aus der procentischen Zusammensetzung der Kieselsäure. Die Analyse des Wollastonit hat das Aequivalent der Kieselsäure, unter der Voraussetzung, dass das Mineral neutraler kieselsaurer Kalk sei, zu 30,8 ergeben; aus der procentischen Zusammensetzung der Kieselsäure, und unter der Annahme, dass dieselbe SiO_2 sei, berechnet sich das Aequivalent des Kiesels zu 14 und ist also das der Kieselsäure 30 (14 + 16). Man erkennt, dass man schon aus der Zahl 30,8 und aus den Seite 955 mitgetheilten Berechnungen auf die Formel: SiO_2 hätte schliessen können.

Lägen Gründe vor, den Wollastonit für ein zweifach saures Salz zu halten, so würde die Formel für die Kieselsäure SiO werden, in welcher Si nicht 14 sondern 7 wäre. Aus SiO_2 (14 + 16) würde 2 SiO (2 . 7 + 2 . 8). Die Formel für das Mineral würde CaO, 2 SiO. Neutrale Silicate wären dann solche, in denen die Kieselsäure und die Base gleichviel Sauerstoff enthalten.

Wenn man, unter der Annahme, dass der Wollastonit neutrales Silicat sei, die Kieselsäure für eine zweibasische Säure nimmt, so folgt daraus begreiflich die Verdoppelung des Aequivalents der Kieselsäure, so wird die Formel SiO_2 zu der Formel: Si_2O_4, die Formel für das Mineral: $2\,CaO, Si_2O_4$. Schreibt man dann die Formel für die Kieselsäure $Si\Theta_2$, so ist in derselben Si = 28, wenn $\Theta = 16$.

Welche Formel wird nun der Wollastonit erhalten, wenn man für die Kieselsäure die Formel: SiO_3 aufstellt, in welcher, nach Früherem (Seite 955), Si = 21. Die Formel ergiebt sich leicht, wenn man berücksichtigt, dass $3\,SiO_2 = 2\,SiO_3$. Verdreifacht man die Formel: CaO, SiO_2, so erhält man: $3\,CaO, 3\,SiO_2$; aus den $3\,SiO_2$ werden nun $2\,SiO_3$, die Formel für das Mineral wird also: $3\,CaO, 2\,SiO_3$. Das Mineral ist dann $^2/_3$ kieselsaurer Kalk, denn unter der Voraussetzung, die Kieselsäure sei SiO_3,

sind neutrale Silicate diejenigen, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache vom Sauerstoff der Base beträgt; das neutrale Kalksilicat würde CaO, SiO_3 sein.

Dieselben Betrachtungen, welche vorstehend über die Formel für den Wollastonit angestellt worden sind, lassen sich nun über die Formeln anderer Silicate anstellen und es zeigt sich dabei, dass bald die ansprechendste Formel für dieselben erhalten wird, wenn man die Kieselsäure als SiO_2 betrachtet, bald wenn man der Kieselsäure die Formel SiO_3 giebt. Für den Wollastonit ist offenbar die Formel: CaO, SiO_2 weit ansprechender, weil einfacher, als die Formel: $3\,CaO, 2\,SiO_3$, und es mag bemerkt werden, dass in natürlichen Silicaten der Sauerstoff der Kieselsäure nur selten das Dreifache vom Sauerstoff der Base beträgt, sehr häufig aber das Doppelte. Bei Annahme der Formel: SiO_3 für die Kieselsäure muss man daher sagen, dass neutrale Silicate in der Natur nur selten vorkommen, häufiger Zweidrittel-Silicate.

Ein Silicat jüngerer Bildung ist der Leucit; er kommt in ausgezeichneten Krystallen in Laven vor, namentlich in Laven des Vesuvs und besteht wesentlich aus Kieselsäure, Kali und Thonerde, ist also ein Doppelsilicat von Kali und Thonerde. Die Analysen haben darin annähernd 56 Kieselsäure, 21 Kali und 23 Thonerde ergeben. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_2 (Aequivalent 30), so ist das relative Aequivalent-Verhältniss, in welchem Kieselsäure, Kali und Thonerde zu einander stehen: 4 : 1 : 1 [1]. Die Formel für den Leucit wird dann: $KaO, SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$, er ist eine Verbindung aus gleichen Aequivalenten neutralen Kalisilicats und neutralen Thonerdesilicats. — Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_3 (Aeq. 45), so ist das Verhältniss 8 : 3 : 3, das heisst, so enthält der Leucit auf 3 Aeq. Kali und 3 Aeq. Thonerde, 8 Aeq. Kieselsäure. Daraus lässt sich durch Vertheilung der Kieselsäure unter die beiden Basen, die Formel bilden: $3\,KaO, 2\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3, 2\,SiO_3)$, nach welcher er ein Doppelsilicat aus zweidrittel-kieselsaurem Kali und zweidrittel-kieselsaurer Thonerde ist. Es liegt auf der Hand, dass die erstere Formel, die Formel: $KaO, SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$, die weit einfachere ist.

Ein sehr interessantes und wichtiges Silicat ist die unter dem Namen Orthoklas gehende Art Feldspath. Es ist wie der Leucit wesentlich ein Doppelsilicat von kieselsaurem Alkali und kieselsaurer Thonerde und besteht, unter Berücksichtigung der einander vertretenden Basen, aus 65,2 Kieselsäure, 18,1 Thonerde, 16,7 Kali. Kieselsäure $= SiO_2$ berechnen sich für diesen Feldspath auf 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Thonerde, 6 Aeq. Kieselsäure, woraus durch zweckmässige Vertheilung der Kieselsäure unter die beiden Basen die Formel $KaO, 3\,SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$ gebildet werden kann, nach welcher er eine Verbindung von dreifach-kieselsaurem Kali

[1] Man erfährt bekanntlich dies Verhältniss, wenn man den Procentgehalt durch die resp. Aequivalente dividirt. Für unsern Fall hat man also ($SiO_2 = 30$, $KaO = 47,12$, $Al_2O_3 = 51,4$):

$$\frac{56}{30} = 1,87; \quad \frac{21}{47,12} = 0,445; \quad \frac{23}{51,4} = 0,447.$$

Man ersieht aus den Quotienten, dass die Zahl der Aequivalente Kali und Thonerde gleich ist und dass die Zahl der Aequivalente Kieselsäure viermal so gross ist. Auf 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Thonerde kommen also 4 Aeq. Kieselsäure (Seite 64).

und einfach-kieselsaurer Thonerde ist. In der kieselsauren Thonerde ist nämlich der Sauerstoff der Kieselsäure das Zweifache vom Sauerstoff der Thonerde, in dem kieselsauren Kali das Sechsfache, jenes ist daher neutrales Silicat, dieses Trisilicat. — Kieselsäure = SiO_3 berechnet sich für den Orthoklas auf 1 Aeq. Kali und 1 Aeq. Thonerde, 4 Aeq. Kieselsäure (man denke daran, dass $3\,SiO_2 = 2\,SiO_3$, also $6\,SiO_2 = 4\,SiO_3$) und dies führt zu der Formel: $KaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3$, nach welcher das Mineral eine Verbindung von neutralem kieselsauren Kali und neutraler kieselsaurer Thonerde ist. Offenbar ist diese Formel einfacher, ansprechender als die erste.

Während also bei dem Wollastonit und Leucit die Formel: SiO_2 zu den einfacheren Formeln für diese Silicate führt, führt bei dem Orthoklas die Formel: SiO_3 zu der einfacheren Formel für dies Silicat. So auch in anderen Fällen. Berzelius liess besonders den Orthoklas über das Aequivalent der Kieselsäure entscheiden, gab dieser die Formel: SiO_3 (Aeq. 45 Si = 21), während in neuerer Zeit im Allgemeinen die Formel: SiO_2 (Aeq. 30 Si = 14) vorgezogen wird.

Gehen wir jetzt von den natürlichen Silicaten zu den künstlich dargestellten über. Schmilzt man, nach Scheerer[1]), Kieselsäure und kohlensaures Kali in dem Verhältnisse zusammen, dass der Sauerstoff der Kieselsäure sich zum Sauerstoff der Kohlensäure wie 3 : 2 verhält, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben. Giebt man der Kieselsäure die Formel SiO_3, der Kohlensäure die Formel CO_2, so treibt 1 Aeq. Kieselsäure (45) 1 Aeq. Kohlensäure (22) aus und das entstehende Kalisilicat entspricht der Formel: KaO, SiO_3. Wird mehr kohlensaures Kali genommen als dem angegebenen Verhältnisse entspricht, so wird mehr Kohlensäure ausgetrieben, wenn man hohe Temperatur beim Schmelzen anwendet, aber nie die ganze Menge. Wie viel ausgetrieben wird ist abhängig von der Grösse des Ueberschusses an kohlensaurem Kali, von der Dauer des Schmelzens, steigt mit diesen. Nach Scheerer entsteht bei sehr grossem Ueberschusse an kohlensaurem Kali die Verbindung: $2\,KaO, SiO_3$, und muthmaasslich existirt auch die intermediäre Verbindung: $3\,KaO, 2\,SiO_3$. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_2, so treibt 1 Aeq. Kieselsäure beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali $^2/_3$ Aeq. Kohlensäure aus, und so werden die Formeln für die drei angeführten Silicate, nämlich:

$$KaO, SiO_3 \;—\; 3\,KaO, 2\,SiO_3 \;—\; 2\,KaO, SiO_3$$

zu den Formeln: $2\,KaO, 3\,SiO_2 \;—\; KaO, SiO_2 \;—\; 4\,KaO, 3\,SiO_2$.

Scheerer hält die ersteren Formeln für viel wahrscheinlicher und redet daher der Formel: SiO_3 das Wort, hält sie für die angemessenere.

Wie mit kohlensaurem Kali hat Scheerer auch mit kohlensaurem Natron Versuche angestellt. Werden Kieselsäure und kohlensaures Natron, in dem Verhältnisse, dass der Sauerstoff der Kieselsäure und der Sauerstoff der Kohlensäure des Salzes einander gleich sind, bei hoher Temperatur zusammengeschmolzen, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben und es resultirt das Silicat: $3\,NaO, 2\,SiO_3$, wenn man der Kieselsäure die Formel: SiO_3 giebt. 1 Aeq. Kieselsäure treibt dann also $^2/_3$ Aeq. Kohlensäure aus. Bei Anwendung von überschüssigem kohlensauren Natron verhält sich das Gemisch wie vorhin angegeben und es entstehen die Silicate: 2 NaO,

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. CXVI, S. 129.

SiO_3 und $3\,NaO, SiO_3$. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_2, so werden diese drei Formeln, nämlich:

$$3\,NaO, 2\,SiO_3 \;-\; 2\,NaO,\; SiO_3 \;-\; 3\,NaO, SiO_3$$

zu den Formeln: $NaO,\; SiO_2 \;-\; 4\,NaO, 3\,SiO_2 \;-\; 2\,NaO, SiO_2$.

Man wird kaum in Abrede stellen können, dass hier die Formeln, in denen Kieselsäure $= SiO_2$ als die einfacheren erscheinen, zumal wenn man berücksichtigt, dass das zweite Silicat ein sogenanntes intermediäres ist, eine Verbindung zweier Silicate ist; die Formel: $4\,NaO, 3\,SiO_2$ löst sich ungezwungen auf in $2\,(NaO, SiO_2) + 2\,NaO\; SiO_2$).

Bloxam[1]) hat ähnliche Versuche mit Kalihydrat und Natronhydrat angestellt und nach diesen verdient die Formel SiO_2 den Vorzug. Er fand nämlich, dass 60 Kieselsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat 27 Wasser austreiben, dass also, wenn Kieselsäure SiO_2, das Silicat: $3\,KaO, 2\,SiO_2$ entsteht. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_3, so würde das Silicat: $9\,KaO, 4\,SiO_3$ entstehen[2]).

Aus Natronhydrat wurden durch 30 Kieselsäure beim Schmelzen 18 Wasser ausgetrieben, es entstand danach, wenn Kieselsäure SiO_2, das Silicat: $2\,NaO,\; SiO_2$. Für Kieselsäure SiO_3 ändert sich diese Formel um in: $3\,NaO, SiO_3$.

Gäbe es ein Kieselsäure-Salz, das mit dem Salze einer Säure von bekannter Constitution unzweifelhaft isomorph wäre, so würde ein sicherer Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution der Kieselsäure vorhanden sein. Man müsste dann der Kieselsäure eine der Constitution der andern Säure analoge Constitution zuertheilen. Bis jetzt hat noch kein Kieselsäure-Salz mit dem Salze einer anderen Säure in dieser Beziehung verglichen werden können, aber wohl hat Marignac[3]) die Isomorphie des Fluorkiesels mit Zinnfluorid nachgewiesen. Er fand nämlich, dass die Doppelfluoride, welche das Fluorzinn mit verschiedenen anderen Fluoriden bildet, bestimmt isomorph sind mit den Doppelfluoriden, welche Fluorkiesel mit diesen Fluoriden giebt. So ist Strontium-Zinnfluorid (Strontiumfluostannat) isomorph mit Strontiumkieselfluorid (Strontiumfluosilicat). Eben so sind die analogen Zink- und Nickel-Verbindungen isomorph. Da nun mit Sicherheit angenommen werden kann, dass Zinnfluorid nicht der Formel: $SnFl_3$, sondern der Formel: $SnFl_2$ entspricht, so muss auch das Kieselfluorid, der Fluorkiesel, nach der Formel: $SiFl_2$ zusammengesetzt sein. Ist dies aber der Fall, so muss die Kieselsäure die Formel: SiO_2 erhalten, denn diese und Fluorkiesel, sind proportionale, sind correspondirende, analoge Verbindungen. Giebt man dem Zinnfluorid die Formel: $Sn_2\,Fl_4$ oder $SnFl_4$, wie es jetzt vielfach geschieht, so wird natürlich die Formel für den Fluorkiesel ebenfalls $Si_2\,Fl_4$ oder $Si\,Fl_4$ und dann die Kieselsäure: $Si_2\,O_4$ oder $Si\,\Theta_2$ (zweibasische Säure).

Wir wissen, dass bei gasförmigen, oder verdampfbaren Verbindungen in der Regel 4 Vol. Gas oder Dampf, seltener 2 Vol., das Aequivalent repräsentiren, unter der Annahme, dass $H = 1 = 2$ Vol., also $Cl = 2$ Vol., und dass man danach trachtet, solchen Verbindungen Formeln zu geben, nach denen das Aequivalentvolumen (Atomvolumen) 4 ist (Seite 428). Er-

[1]) Chem. Centralblatt 1862. S. 724.

[2]) Die Formel: $3\,KaO,\; 2\,SiO_2$ verdreifacht giebt $9\,KaO,\; 6\,SiO_2$; $6\,SiO_2$ sind aber $4\,SiO_3$, denn $3\,SiO_2$ sind bekanntlich $2\,SiO_3$ (siehe oben).

[3]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. CVII, S. 94.

hält der Chlorkiesel — eine flüchtige Verbindung des Kiesels — die Formel: $SiCl_3$, so entspricht diese nicht 4 Vol. Dampf, sondern nur 3 Vol. Dampf und man muss bei der Entstehung desselben das auffallende Verdichtungsverhältniss 7 : 3 annehmen. Erhält der Chlorkiesel die Formel: $SiCl_2$, so entspricht dieselbe 2 Vol. Dampf und es verdichten sich dann 5 Vol. der Bestandtheile zu 2 Vol. der Verbindung (Verdichtung 5 : 2). Die Formel: $SiCl_2$ steht also im Einklange mit den Formeln anderer chemischen Verbindungen, die Formel $SiCl_3$ nicht, man muss deshalb jene für richtiger halten. Soll das Atomvolumen des Chlorkiesels 4 sein, so muss die Formel verdoppelt werden, umgewandelt werden in: Si_2Cl_4 oder $SiCl_4$ (Si = 28) [1]). Da nun Kieselsäure und Chlorkiesel proportionale, analoge Verbindungen sind, denn der Chlorkiesel zersetzt sich mit Wasser gerade auf zu Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure, so muss die Kieselsäure eine Formel erhalten, welche der Formel für Chlorkiesel entspricht. Ist dieser: $SiCl_2$, so ist die Kieselsäure SiO_2; ist Chlorkiesel: $SiCl_4$, so ist Kieselsäure: $Si\Theta_2$. Ich will noch bemerken, dass das, was eben vom Chlorkiesel gesagt ist, auch vom Fluorkiesel gilt (siehe Chlorkiesel und Fluorkiesel).

Nach den im Lehrbuche angenommenen Atomgewichten der Elemente ist die Atomwärme derselben (das Product aus der specif. Wärme und dem Atomgewichte) mit seltenen Ausnahmen 3 bis 3,2 oder das Doppelte dieser Zahlen (Seite 81). Um auf diese Weise (durch das Gesetz von Dulong und Petit) das Atomgewicht des Kiesels zu finden, ist die specif. Wärme des Kiesels mehrfach ermittelt worden. Regnault fand die specif. Wärme des krystallisirten Kiesels 0,167 bis 0,179, die des geschmolzenen 0,156 bis 0,175; Kopp die des krystallisirten 0,165, des geschmolzenen 0,138, des graphitartigen 0,181. Nimmt man für das Atomgewicht des Kiesels die Zahl 14, so ergiebt die Multiplication derselben mit den verschiedenen für die specif. Wärme gefundenen Zahlen Producte von 1,93 bis 2,5, doppelt so hohe, also 3,86 bis 5,0, wenn man das Atomgewicht zu 28 nimmt. Setzt man das Atomgewicht des Kiesels = 21, so werden die Producte 2,9 bis 3,75 [2]). Regnault [3]), welcher für seine Betrachtungen über die Beziehung zwischen den Atomgewichten und der specif. Wärme, bei dem Kiesel das Mittel der von ihm gefundenen specif. Wärme, die Zahl 0,176, genommen hat, sagt, dass sich aus dieser das Atomgewicht 17,5 [4]) ergebe (17,5 . 0,176 = 3,08), nach welchem die Kieselsäure nach der Formel: Si_2O_5 zusammengesetzt wäre. Scheerer [5]) glaubt, das Minimum der von Regnault gefundenen specif. Wärme, die Zahl 0,156, für die richtigere halten zu müssen, weil aluminiumhaltiger Kiesel eine höhere Zahl ergebe und der Kiesel fast stets Aluminium enthalte. Diese Zahl, multiplicirt mit 21, giebt das Product 3,27 und daraus schliesst Scheerer, dass das Atomgewicht des Kiesels 21 sei, also Kieselsäure: SiO_3.

Kopp [6]) fand bei Vergleichung der Siedepunkte von flüssigen cor-

[1]) Siehe Friedel und Craft, Journ. f. prakt. Chemie Bd. XCI, S. 371; Schiel, Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. CXX, S. 94. — [2]) Siehe Kopp, Ann. d. Chemie u. Pharm. Supplementband III, S. 72 u. S. 291. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 241. — [4]) Regnault hat die Zahl 17,75, weil er die Zusammensetzung der Kieselsäure nach den früheren Atomgewichten des Kiesels resp. 21,3 und 14,2 berechnete. — [5]) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 182. — [6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 356.

respondirenden Chlor- und Brom-Verbindungen, dass sich bei der Vertretung von 1 Aeq. Chlor durch 1 Aeq. Brom der Siedepunkt um 32° C. erhöht, bei der Vertretung von 1 Aeq. Brom durch 1 Aeq. Chlor um eben so viele Grade erniedrigt. Wenn nun für zwei Verbindungen, in deren einer sich Chlor an der Stelle von Brom in der anderen befindet, die Siedepunktsdifferenz genau ermittelt ist, so lässt sich natürlich daraus bestimmen, wie viel Aequivalente Chlor in der einen, an der Stelle von Brom in der anderen sind. Für die Siedepunktsdifferenz 32° ist es 1 Aequivalent, für die Siedepunktsdifferenz 64° sind es 2 Aequivalente, für die Siedepunktsdifferenz 96° sind es 3 Aequivalente. Einer der genauesten Beobachter von Siedepunkten, Pierre, hat die Siedepunkte des Chlorkiesels und des Bromkiesels bestimmt, den ersteren zu 59° C. den letzteren zu 193°. Die Differenz ist 94°, also nahe genug 3 . 32, und hieraus folgte, dass im Bromkiesel 3 Aeq. Brom an der Stelle von 3 Aeq. Chlor im Chlorkiesel vorhanden sind, dass der erstere $Si Br_3$, der letztere $Si Cl_3$, die Kieselsäure also SiO_3 ist. Später, bei Ausdehnung der Untersuchung, hat indess Kopp [1]) gefunden, dass diese Siedepunkts-Differenz durchaus nicht in allen Fällen 32 ist, dass auch die Differenzen 23, 20, 16 u. s. w. vorkommen. Werden die Formeln für Chlorkiesel und Bromkiesel geschrieben $Si_2 Cl_4$ ($Si Cl_4$) und $Si_2 Br_4$ ($Si Br_4$), so tauschen sich 4 Atom Chlor gegen 4 Atom Brom aus und die obige Differenz von 94, dividirt durch 4, giebt für jedes Atom beim Austausch eine Siedepunkts-Differenz von 23,5, welche Kopp bei mehreren anderen Chlor- und Brom-Verbindungen beobachtet hat. Hiernach wäre also der Kieselsäure die Formel: $Si_2 O_4$ oder $Si \Theta_2$ zu geben.

Pierre [2]) erhielt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkiesel, eine Flüssigkeit, worin $^1/_3$ des Chlors im Chlorkiesel durch Schwefel vertreten ist. Hat der Chlorkiesel die Formel: $Si Cl_3$, so wird die Formel für diese von Pierre dargestellte Verbindung: $Si Cl_2 S$; giebt man aber dem Chlorkiesel die Formel: $Si Cl_2$, so erhält die Verbindung die Formel: $Si_3 Cl_4 S_2$, die Pierre für wenig wahrscheinlich hält. Sie lässt sich indess sehr gut zerlegen in: $2 (Si Cl_2) + Si S_2$.

Fluorkiesel bildet mit Fluorwasserstoffsäure eine interessante Säure, die Kieselfluorwasserstoffsäure. Giebt man dem Fluorkiesel die Formel: $Si Fl_2$, so wird die Zusammensetzung dieser Säure sehr einfach durch die Formel: $Si Fl_2, H Fl$ ausgedrückt, und die Salze, welche die Säure mit den Basen: RO liefert, erhalten die entsprechende einfache Formel: $Si Fl_2, R Fl$. Wird dem Fluorkiesel die Formel: $Si Fl_3$ gegeben, so wird die Formel für die Kieselfluorwasserstoffsäure weit weniger einfach, nämlich: $2 Si Fl_3, 3 H Fl$ und die Formel der fraglichen Salze: $2 Si Fl_3, 3 R Fl$.

Die Kieselsäure bildet mit Aethyloxyd: $C_4 H_5 O$, dem Oxyde des organischen Radicals: $C_4 H_5$, das kieselsaure Aethyloxyd, den Kieselsäure-Aethyläther. Wenn die Formel für die Kieselsäure $Si O_3$ ist, so erhält der Aether die Formel: $3 (C_4 H_5 O), Si O_3$; ist die Formel der Säure: $Si O_2$, so wird die Formel für den Aether: $2 (C_4 H_5 O), Si O_2$. Giebt man der Kieselsäure die Formel: $Si O$ ($Si = 7$), so resultirt für den Aether die einfache Formel: $C_4 H_5 O, Si O$. Wirklich hat Ebelmen aus diesem Grunde die Formel SiO

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 270. — [2]) Ebend. Bd. LXIX, S. 73.

für die Kieselsäure und das Atomgewicht 7 für den Kiesel vorgeschlagen. Es ist aber auch noch ein zweiter Kieselsäure-Aether gekannt, der doppelt so viel Kieselsäure enthält, als der eben besprochene; seine Formel wird daher entweder: $3 (C_4H_5O), 2 SiO_3$ oder: C_4H_5O, SiO_2 oder $C_4H_5O, 2 SiO$.

In einer ausgezeichneten Arbeit über Kieselverbindungen führt Geuther [1]) vier Oxydationsstufen des Kiesels auf. Sie erhalten, wenn Kieselsäure: SiO_3, die Formeln:

$$SiO_3 — SiO_2 — SiO — Si_2O,$$

während sie, wenn Kieselsäure: SiO_2, die Formeln:

$$SiO_2 — Si_3O_4 — Si_3O_2 — Si_3O$$

erhalten.

Nach Geuther ist dadurch die Frage über die Formel der Kieselsäure und das Atomgewicht des Kiesels entschieden, er meint, dass man der Kieselsäure die Formel: SiO_3 geben, Si = 21 nehmen müsse. In der That wird man nicht anders können, als sich dieser Ansicht anzuschliessen, wenn die Existenz der aufgeführten Oxydationsstufen des Kiesels constatirt ist. Alle übrigen Anhaltspunkte zur Bestimmung der Formel für die Kieselsäure und des Atomgewichts der Kieselsäure lassen aber die Formel: SiO_2 für die Kieselsäure, und die Zahl 14 für das Atomgewicht des Kiesels, als die wahrscheinlicheren erkennen, und die meisten Chemiker nehmen deshalb jetzt dies Atomgewicht des Kiesels an.

Die Verwirrung in der Benennung und Bezeichnung der Silicate wird dadurch vergrössert, dass die Mineralogen und Metallurgen dieselben nicht auf gleiche Weise benennen und bezeichnen wie die Chemiker. Dem Chemiker ist ein neutrales oder einfachsaures Silicat (Silicat) ein solches, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure das Doppelte beträgt vom Sauerstoff der Base, in der Voraussetzung, die Kieselsäure sei SiO_2; wird der Kieselsäure die Formel: SiO_3 gegeben, so enthalten die neutralen Silicate dreimal soviel Sauerstoff, in der Säure, als in der Base. CaO, SiO_2 und $Al_2O_3, 3 SiO_2$ sind im ersten Falle (neutrales) Kalksilicat und (neutrales) Thonerdesilicat; CaO, SiO_3 und $Al_2O_3, 3 SiO_3$ sind es im letzteren Falle. Die Formeln: $CaO, 2 SiO_2$ und $CaO, 2 SiO_3$, bezeichnen ein zweifachsaures Silicat, ein Bisilicat; die Formeln: Al_2O_3, SiO_2 und Al_2O_3, SiO_3 ein Drittel-Silicat. Die Mineralogen und Metallurgen geben aber den Silicaten, in denen die Base und Säure gleiche Mengen von Sauerstoff enthalten, den Namen Silicat (Singulosilicat, neutrales Silicat) und sie nennen die Silicate, in denen die Kieselsäure doppelt und dreifach soviel Sauerstoff enthält als die Base, Bisilicate und Trisilicate. CaO, SiO_2 ist danach nicht einfachsaures Silicat, nicht Silicat, sondern ist Bisilicat, weil der Sauerstoff der Kieselsäure das Zweifache vom Sauerstoff des Kalks ist; $2 Al_2O_3, 3 SiO_2$ ist nicht halbsaures Silicat, nicht Semisilicat, sondern ist Silicat, ist Singulosilicat, weil Kieselsäure und Thonerde gleiche Mengen von Sauerstoff enthalten. So auch für die Formeln, in denen Kieselsäure: SiO_3; Al_2O_3, SiO_3 ist nicht drittelsaures Silicat, nicht Drittel-Silicat, sondern Silicat, Singulosilicat; $3 CaO, 2 SiO_3$ ist Bisilicat, nicht Zweidrittel-Silicat.

Auch eine eigenthümliche Bezeichnungsweise der Silicate haben manche Mineralogen und Metallurgen angenommen. Sie bezeichnen z. B. mit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 439.

C - A - S Gewichtsmengen von Kalk, von Thonerde, von Kieselsäure, welche gleiche Mengen von Sauerstoff enthalten.. Ist daher C = 1 Aeq. Kalk (CaO), so ist A $^1/_3$ Aeq. Thonerde ($^1/_3$ Al_2O_3) und S $^1/_2$ Aeq. Kieselsäure ($^1/_2$ SiO_2) oder $^1/_3$ Aeq. Kieselsäure ($^1/_3$ SiO_3). AS bezeichnet also ein Thonerdesilicat, worin die Thonerde und die Kieselsäure gleiche Mengen von Sauerstoff enthalten, ein Singulosilicat. Die Formel entspricht also den chemischen Formeln: $2\,Al_2O_3, 3\,SiO_2$ oder Al_2O_3, SiO_3. Die Formel: CAS_2 bezeichnet wieder ein Singulosilicat, sie entspricht den chemischen Formeln: $3\,CaO, 2\,SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2$ oder $3\,CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Kieselsäure. — Die qualitative Bestimmung der Kieselsäure fällt mit der quantitativen Bestimmung zusammen, das heisst, das Verfahren, welches eingeschlagen wird, um die Menge vorhandener Kieselsäure direct zu ermitteln, die Kieselsäure von allen anderen Körpern zu scheiden, ist auch das Verfahren, auf welchem das Vorhandensein von Kieselsäure erkannt wird. Das Verfahren gründet sich darauf, dass jede Lösung, welche Kieselsäure (frei oder als Silicat) enthält, wenn man sie nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne verdampft, einen Rückstand hinterlässt, worin sich die Kieselsäure unlöslich in Wasser und Salzsäure befindet, und dass, ebenso, jedes durch Salzsäure (oder Salpetersäure, oder Schwefelsäure) zersetzbare Silicat, wenn man es mit Salzsäure (Salpetersäure, Schwefelsäure) behandelt und die Masse zur Trockne verdampft, einen solchen Rückstand hinterlässt (S. 946). Digerirt man daher den auf die eine oder andere Weise erhaltenen Rückstand mit Salzsäure und Wasser, so löst sich, mit sehr wenigen seltenen Ausnahmen, Alles, bis auf die Kieselsäure; diese wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht und eventuell gewogen.

Dass das, was man auf diesem Wege erhalten hat, auch wirklich Kieselsäure und reine Kieselsäure ist, lässt sich leicht bestätigen. Die so abgeschiedene Kieselsäure ist, geglüht, ein weisses, zartes, stäubendes Pulver, unlöslich in Salzsäure und Schwefelsäure, vollständig löslich beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. In dieser Lösung entsteht, beim allmäligen Ansäuren derselben mit Salzsäure, eine Ausscheidung von gallertartiger, hydratischer Kieselsäure, oder, wenn die Menge der Kieselsäure in der Lösung nur gering ist, so wird doch in der angesäuerten Lösung durch kohlensaures Ammon eine Fällung, eine Ausscheidung von Kieselsäure veranlasst. Uebergiesst man die Kieselsäure in einem Platinschälchen mit Flusssäure, so löst sie sich leicht und vollständig, und diese Lösung mit etwas Schwefelsäure versetzt, verdampft ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Auch beim Erhitzen mit Fluorammonium im Platintiegel hinterlässt sie keinen Rückstand. Verhält sich das bei einer Analyse, auf oben angegebenem Wege resultirende weisse Pulver, wie eben gesagt, so ist es Kieselsäure, und zwar reine Kieselsäure. Bleibt beim Verdampfen mit Flusssäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, ein Rückstand, so ist dieser Rückstand zu untersuchen. Es kann z. B. Titansäure oder schwefelsaurer Baryt sein.

Für die Gewichtsbestimmung der Kieselsäure mag noch bemerkt werden, dass man beim Glühen der Säure sehr vorsichtig sein muss. Wird die pulverige Säure im Tiegel rasch erhitzt, so kommt das Pulver in wallende Bewegung und eine grosse Menge kann verstäuben. Man muss sehr

langsam erwärmen und die Temperatur sehr allmälig steigern. Es ist immer gerathener, die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure nicht mit dem Filter zu glühen, sondern davon in den Tiegel zu schütten, soviel als angeht, das Filter mit dem Reste der Säure für sich zu verbrennen. Ist nämlich der geglühten Kieselsäure Filterasche beigemengt, so wird sie sich in der Regel nicht mehr vollständig in der Lösung von kohlensaurem Natron lösen, und so wird sie mit Flusssäure übergossen beim Verdampfen einen Rückstand hinterlassen, so ist also Prüfung auf Reinheit nicht möglich.

Wie in den verschiedenen speciellen Fällen das obige Verfahren zur Scheidung und Bestimmung der Kieselsäure, angewandt wird, welche vorbereitende Behandlung die zu untersuchenden Körper eventuell erleiden müssen, um aus ihnen die Kieselsäure nach dem Verfahren zu scheiden, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Hat man eine Flüssigkeit (z. B. ein Wasser oder eine Lösung) auf Kieselsäure zu untersuchen, so macht man dieselbe mit Salzsäure sauer, verdampft sie im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den trocknen Rückstand noch auf etwa 120° C. Das Verdampfen geschieht am zweckmässigsten in einer Platinschale, vorausgesetzt, dass nicht Substanzen vorhanden sind, oder frei werden, welche auf Platin wirken; indess ist in vielen Fällen auch eine Schale von hartem Porzellan ganz gut brauchbar. Der trockne Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, einige Stunden stehen gelassen, dann nach Zusatz von Wasser erwärmt. Die Kieselsäure bleibt ungelöst und wird gesammelt. Löst sich Alles, so ist selbstverständlich keine Kieselsäure vorhanden.

Ist eine Asche auf Gehalt an Kieselsäure zu prüfen, oder die Menge der Kieselsäure in derselben zu bestimmen, so behandelt man dieselbe mit Salzsäure. Gleichgültig ob vollständige Lösung erfolgt oder nicht, die Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und digerirt den Rückstand wie angegeben mit Wasser oder Salzsäure.

Wesentlich wie bei der Untersuchung der Aschen operirt man, wenn in Silicaten, natürlichen oder künstlich dargestellten, welche durch Salzsäure vollständig zersetzbar sind, die Menge der Kieselsäure ermittelt werden soll. Man behandelt dieselben, nachdem sie in einer Reibschale aus Achat oder Chalcedon höchst fein zerrieben worden sind, in einer Platinschale (auch wohl Porzellanschale) mit starker Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft zur Trockne u. s. w. Die durch Salzsäure zersetzbaren Silicate verhalten sich bei der Behandlung mit Salzsäure auf zweifach verschiedene Weise. Die Kieselsäure wird nämlich aus derselben durch die Salzsäure entweder im hydratisch gelatinösen Zustande abgeschieden, — sie gelatiniren, wie man zu sagen pflegt, wenn man sie mit Salzsäure behandelt — oder sie wird in Gestalt eines zarten Pulvers abgeschieden. Zu den ersteren gehören namentlich die wasserhaltigen, leichter zersetzbaren Silicate, so unter anderen Apophyllit, Calcium, Zeolith (einige von diesen werden sogar von verdünnter Salzsäure gelöst), aber es gehören dazu auch wasserfreie Silicate der stärkeren Basen, so der Wollastonit, Leucit und andere, auch manche Schlacken. Worin dies verschiedene Verhalten seinen Grund hat, ist unerklärt; man sagt wohl, dass die Kieselsäure in verschiedenen Modificationen in den Silicaten vorkomme. Dass das Silicat bei der Digestion mit Salzsäure vollständig zerlegt ist, erkennt man daran, dass sich am Boden der Schale nicht mehr

ein hartes Pulver befindet, dass man nicht mehr ein knirschendes Geräusch hört, wenn man mit dem zum Umrühren dienenden Spatel oder Stabe über den Boden fährt. Bei den Silicaten, aus denen die Kieselsäure pulverig abgeschieden wird, ist die vollständige Zersetzung nur in äusserst fein zertheiltem Zustande zu erreichen; es ist daher sehr gerathen, nur die gelatinirenden Silicate durch Digeriren mit Salzsäure zu analysiren.

Wenn nun die Silicate durch Salzsäure nicht zersetzbar sind — und die meisten Silicate sind es nicht — wie dann? Auch dann hat die Bestimmung der Kieselsäure keine Schwierigkeit, weil es sehr leicht möglich ist, jedes derartige Silicat in ein durch Salzsäure zersetzbares Silicat umzuwandeln, aus demselben ein durch Salzsäure zersetzbares Silicat darzustellen. Glüht oder schmilzt man ein durch Salzsäure nicht zersetzbares Silicat mit Alkalien oder alkalischen Erden, oder mit den Kohlensäure-Salzen dieser Basen, oder mit anderen Salzen derselben, welche in hoher Temperatur, in Folge der Zersetzung der Säure, die Basen hinterlassen, so resultirt eine gesinterte oder geschmolzene Masse, welche durch Salzsäure leicht zersetzt wird, welche beim Behandeln mit Salzsäure gelatinirt. Diese Operation, welche bei der Analyse der Silicate häufig auszuführen ist, nennt man das Aufschliessen der Silicate. Was dabei vorgeht, ist leicht einzusehen, es entstehen sehr basische, durch Salzsäure zersetzbare Silicate von Kali, Natron, Baryt, indem eventuell diese Basen den Silicaten anderer Basen, z. B. dem Thonerdesilicate, die Kieselsäure entziehen [1]).

Wie die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate werden auch die Kieselmineralien, die Mineralien, welche wesentlich aus freier Kieselsäure bestehen, durch Schmelzen mit Kohlensäure-Salzen alkalischer Basen aufgeschlossen. Darauf beruht die Darstellung von reiner Kieselsäure aus denselben (Seite 945).

Welches Aufschliessungsmittel angewandt wird, hängt davon ab, welche Basen aus der zur Bestimmung der Kieselsäure dienenden Quantität des Silicats bestimmt werden sollen. Es leuchtet ein, dass zum Aufschliessen eines Doppel-Silicats, worin Alkalisilicate vorhanden sind, wenn neben der Kieselsäure zugleich die Alkalien bestimmt werden sollen, kein Alkali genommen werden kann. Ebenso kann man nicht Baryt oder Kalk zum Aufschliessen verwenden, wenn in dem aufgeschlossenen Minerale Baryt und Kalk bestimmt werden müssen.

Zum Aufschliessen der alkalifreien Silicate, oder der alkalihaltigen Silicate, wenn die Alkalien in einer besonderen Menge bestimmt werden sollen, dient sehr zweckmässig das schon früher erwähnte, leicht schmelz-

[1]) Selbst das in einem Doppel-Silicate vorhandene Silicat einer alkalischen Base, z. B. Kalksilicat, kann auf das andere vorhandene Silicat, z. B. Thonerdesilicat, beim Glühen oder Schmelzen in dieser Weise wirken, diesem Kieselsäure entziehen. Granat, Epidot, Idiocras werden durch Salzsäure nicht zerlegt; gelatiniren aber mit Salzsäure nachdem man sie geschmolzen hat, werden dann also durch Salzsäure zerlegt. Aus dem Kalksilicate der Mineralien entsteht beim Schmelzen, in dem es dem Thonerdesilicate Kieselsäure entzieht, ein kieselreicheres, aber noch durch Salzsäure zersetzbares Kalksilicat, und das an Kieselsäure ärmer gewordene Thonerdesilicat ist ebenfalls durch Säure zersetzbar geworden. Möglich auch, dass bisweilen dem Thonerdesilicate alle Kieselsäure entzogen wird, so dass dann die Schmelze freie Thonerde enthält. Es ist wohl nicht nöthig, von der Umwandlung der Kieselsäure in eine andere Modification zu reden.

bare Gemenge aus gleichen Aequivalenten kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron, wie man es sehr rein, namentlich frei von Kieselsäure, aus dem weinsauren Natron-Kali erhält [1]). Aber auch trocknes kohlensaures Natron allein ist anwendbar. Werther [2]) hat gefunden, dass für die kieselsäurereichsten Silicate, das $2\frac{1}{2}$- bis 3fache des fraglichen Gemenges ausreichend ist. Man giebt die abgewogene Menge des Aufschliessungsmittels in den Platintiegel, in welchem das Aufschliessen ausgeführt werden soll, schüttet die genau gewogene Menge (1 bis 2 Grm.) des höchst fein zerriebenen und bei 100° C. getrockneten Silicats ebenfalls in den Tiegel, bewerkstelligt die Mengung mittelst eines erwärmten glatten, unten rund geschmolzenen Glasstabes oder eines Platindrahts, spühlt das an diesem Haftende in ein wenig des Aufschliessungsmittels ab und bringt dies ebenfalls in den Tiegel. Das Gemisch soll den Tiegel nur etwa zur Hälfte füllen.

In einem Laboratorium, dem Leuchtgas zu Gebote steht, wird das Aufschliessen höchst bequem mittelst des Bunsen'schen Gasgebläses ausgeführt [3]). Man hängt dabei den Tiegel, wie es unten aus Fig. 206 ersichtlich, in den oberen Theil der Flamme, so dass er von dieser umspielt wird. Unerlässlich ist es, die Temperatur sehr allmälig zu steigern. Erhitzt man zu jählings, so setzt sich das Silicatpulver in dem geschmolzenen kohlensauren Alkali zu Boden und die bei der Einwirkung des Silicats auf dasselbe entweichende Kohlensäure, verursacht Spritzen, starkes Schäumen, selbst Uebersteigen. Erhitzt man längere Zeit nur so stark, dass der Tiegelinhalt gesintert bleibt, nicht schmilzt, so wirkt bei dieser Temperatur doch schon die Kieselsäure des Silicats zersetzend auf das kohlensaure Alkali, der grösste Theil der Kohlensäure entweicht vor dem Schmelzen und die Masse wird, wenn man dann die Temperatur bis zum Schmelzen steigert, sogleich zähflüssig. Weber empfiehlt, den Tiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang über dem einfachen Bunsen'schen Gasbrenner zu erhitzen ehe er über das Gebläse kommt. Das Schmelzen, Aufschliessen, wird beendet, wenn die Masse im Tiegel ruhig fliesst.

Ist kein Leuchtgas im Laboratorium vorhanden, so muss die Operation über einer Spiritusflamme oder in einem Windofen ausgeführt werden. Die Flamme einer gewöhnlichen Berzelius'schen Lampe (Seite 125) reicht nicht aus, dient aber sehr gut zum anfänglichen Erhitzen des Gemisches im Tiegel. Zum Schmelzen sind verschiedene Gebläsevorrichtungen construirt worden von dem die in Fig. 206 abgebildete den Namen Plattner'sche Spinne [4]) erhalten hat.

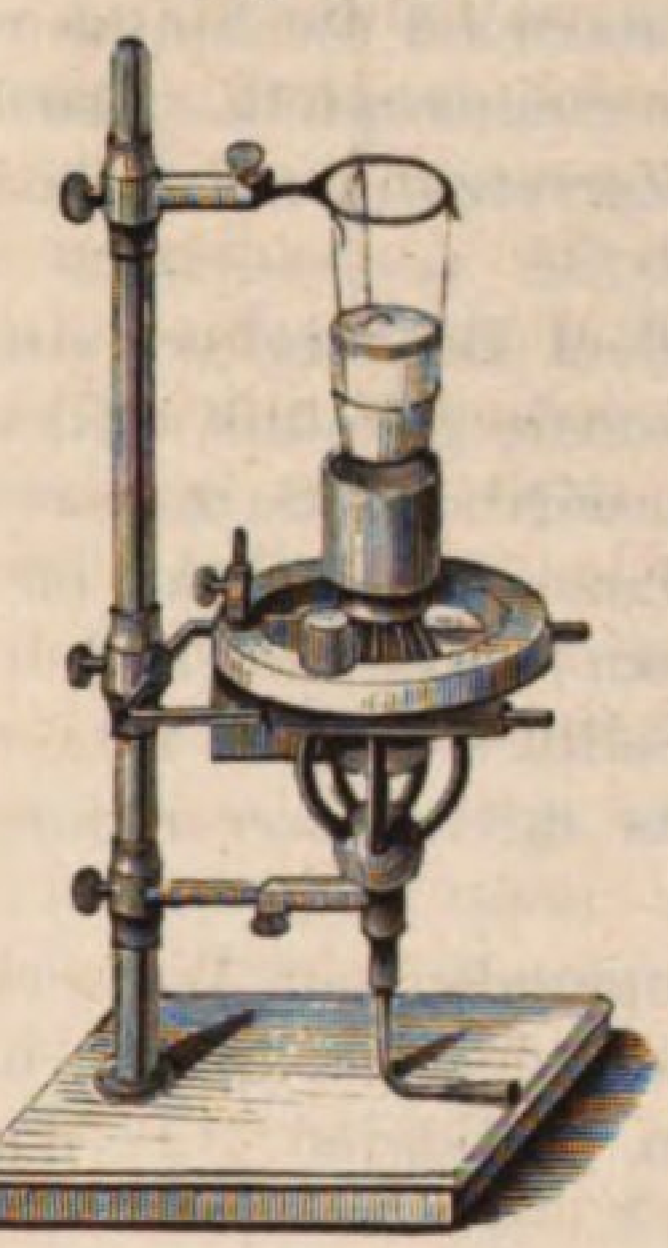
Aus einer, etwa einen Zoll im Durchmesser haltenden hohlen Metallkugel, welche mit der Düse eines Blasebalges durch eine passende Röh-

1) Das gut krystallisirte Salz wird in einer Silberschale bis zur vollständigen Zerstörung der Weinsäure erhitzt, die verkohlte Masse mit Wasser ausgelaugt, die klare Lauge in der Silberschale zur Trockne verdampft. — 2) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XCI, S. 321. — 3) Pogg. Ann. Bd. LXV, S. 611.

4) Das Princip des Gebläses ist aus dem auf Seite 211, Fig. 51 abgebildeten Ansatzrohre (Daniell'schen oder Maugham'schen Hahne) zu ersehen. Das Gebläse wird aufrecht an einen Tisch geschraubt; in das äussere Rohr tritt Leuchtgas, in das innere Luft aus dem Blasebalge eines Blasetisches (Glasbläsertisches). Gas sowohl als Luft sind durch Hähne regulirbar. Die Flamme muss hoch, rauschend sein, eine kleine blaue Stichflamme taugt nicht.

renleitung in Verbindung gesetzt ist, gehen fünf gekrümmte, oben mit Löthrohrspitzen versehene Metallröhren aufwärts. Diese Vorrichtung wird so an der Spirituslampe angebracht, dass die aus den fünf Spitzen kommenden Luftströme, von aussen und unten her steil aufwärts in die Spiritusflamme blasen. Der Tiegel hängt über dem Schornsteine der Lampe in der abgebildeten Vorrichtung aus dünnem Platindraht. In Zeit von 15 bis 20 Minuten ist das Aufschliessen vollständig erreicht, wenn man in der Handhabung des Apparates die erforderliche Erfahrung erlangt hat. Der Effect des Gebläses ist abhängig: 1) von der Richtung und Stärke der fünf Luftströme, 2) von der Grösse der Oeffnungen in den Löthrohrspitzen, 3) von dem Abstande der letztern von der Flamme, 4) von der Länge des herausgeschraubten Dochtes, 5) von der Höhe des Platintiegels über demselben, 6) von der Gestalt des Tiegels (schmale Tiegel mit kleinem Boden eignen sich am besten dazu), 7) von dem ungehinderten Gange der fünf Luftströme durch die Flamme; dieselben dürfen nicht gegen den Docht stossen. — Reich benutzt eine einfachere Vorrichtung, indem er anstatt fünf Windröhren nur eine anwendet, welche von unten durch das Dochtrohr der Spirituslampe geht und eine senkrecht aufwärts blasende Flamme erzeugt, die besonders gegen den Boden des Tiegels wirkt. Die Löthrohrspitze darf hierbei keine zu kleine Oeffnung haben und der Docht muss dicker als gewöhnlich oder ein doppelter sein [1]). Einen ähnlichen Apparat hat Schulze [2]) beschrieben.

Fig. 206.



Soll das Schmelzen in einem Windofen bewerkstelligt werden, so kommt der Platintiegel nicht direct zwischen die Kohlen zu stehen, er leidet sonst durch die Asche der Kohlen bedeutend. Man stellt den Platintiegel in einen hessischen Tiegel, auf dessen Boden sich etwas Magnesia befindet, um die Berührung des Metalls mit der Masse des hessischen Tiegels zu verhüten. Der hessische Tiegel wird dann, auf einem Untersatz von gebranntem Thon (einem Käse) auf den Rost des Ofens gestellt.

Die auf die eine oder andere Weise geschmolzene, aufgeschlossene Masse lässt sich, namentlich nach raschem Erkalten des Tiegels auf einer Eisenplatte, durch vorsichtiges Drücken desselben oft als ein Stück von der Tiegelwand loslösen. Ist dies nicht der Fall, so muss man sie mit ein wenig Wasser befeuchten und in gelinder Wärme stehen lassen. Das Wasser zieht sich in die Spalten der Masse und sie lässt sich dann nach einiger Zeit mit Hülfe eines Platinspatels herausbringen.

Die Zersetzung der aufgeschlossenen Masse mittelst Salzsäure, wird gewöhnlich in einem Becherglase bewerkstelligt. Man bringt den Tiegelinhalt so vollständig es angeht in ein Becherglas, giesst etwas Wasser

1) Ich habe oft ohne Weiteres die Lampe so über die Düse des Glasbläsertisches gesetzt, dass die Düse in die Brennröhre der Lampe hinaufreichte (O.).

2) Journ. f. prakt. Chem., Bd. XLIII, S. 368.

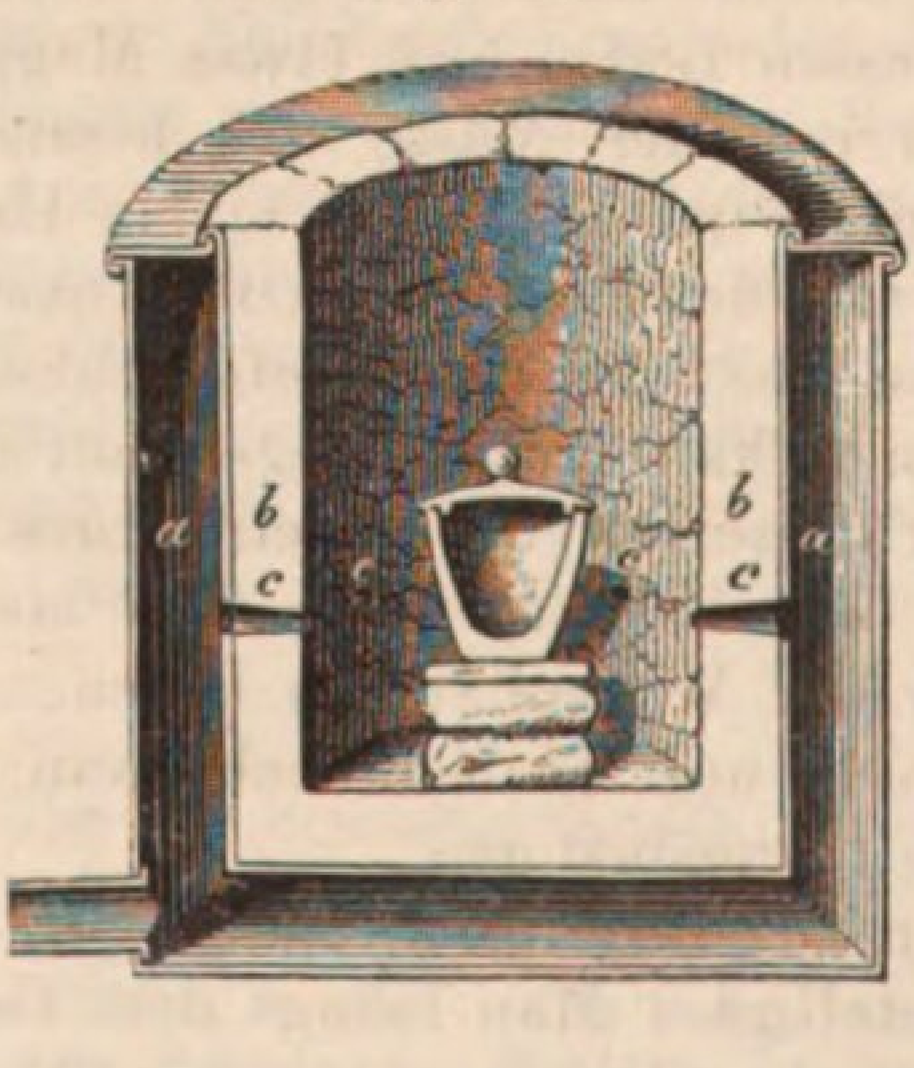
darauf und tröpfelt nun nach und nach Salzsäure hinzu bis zur stark sauren Reaction, das ist bis das Aufbrausen aufhört. Um das Verspritzen zu verhüten, bedeckt man zweckmässig das Becherglas mit einem Uhrglase, das in der Mitte ein Loch hat, steckt in dasselbe die Spitze eines kleinen Trichters und lässt durch diesen die Säure eintröpfeln. Auch in dem Tiegel selbst kann man auf diese Weise die Zersetzung mit Salzsäure ausführen, wenn er hinreichend geräumig ist.

Die angesäuerte, zersetzte Masse wird aus dem Becherglase auf das Sorgfältigste in eine Porzellanschale oder Platinschale gespühlt und auch das, was etwa in dem Tiegel zurückgeblieben ist, wird mit Salzsäure und Wasser abgelöst und in die Schale gebracht. Man erkennt jetzt, ob das Mineral gehörig aufgeschlossen worden war, daran, dass am Boden der Schale kein knirschendes Pulver zu fühlen ist. Sollte sich dies zeigen, so ist es am besten eine neue Quantität des Silicats mit grösserer Sorgfalt aufzuschliessen.

Der Inhalt der Schale wird nun, wie oben angegeben, im Wasserbade verdampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, der Rückstand, nachdem er mit Salzsäure befeuchtet einige Stunden gestanden, in Wasser aufgeweicht u. s. w.

Sollen bei der Analyse alkalihaltiger Silicate, welche aufgeschlossen werden müssen, in der zur Bestimmung der Kieselsäure dienenden Menge zugleich die Alkalien bestimmt werden, so kann begreiflich, wie schon oben gesagt, nicht kohlensaures Alkali zum Aufschliessen dienen. Man benutzt dann meistens kohlensauren Baryt für den Zweck. Zum Aufschliessen mit kohlensaurem Baryt ist aber eine sehr hohe Temperatur erforderlich, wie sie nur mittelst eines sehr kräftigen Gasgebläses, eines gut construirten Schmelzofens (Zugofens) mit hohem Schornstein zu erreichen ist, am sichersten und schnellsten mittelst des in Fig. 207 abgebildeten Sefström'schen Gebläseofens erlangt wird. In dem letzteren lässt sich die Masse zum Schmelzen bringen. Der Ofen besteht aus zwei Cylindern von starkem Eisenblech, einem äusseren von 20 Zoll Durchmesser und einem inneren von 14 Zoll Durchmesser, welche luftdicht mit einander verbunden sind. Der innere Cylinder, der eigentliche Ofen, welcher der grösseren Dauerhaftigkeit wegen, auf dem Boden des äusseren Cylinders auf Füssen aufruhen kann, ist mit einer über zwei Zoll dicken Lage von feuerfestem Thon ausgefüttert (*bb*), und es gehen durch denselben und durch die Ausfütterung, in gleicher Höhe vom Boden, 8 Löcher von $^1/_2$ Zoll Durchmesser (*cc*). An dem äusseren Cylinder befindet sich ein röhrenförmiger Ansatz (*d*), in welchem ein, aus einem grossen Blasebalge herkommendes Rohr einmündet. Wird der Blasebalg in Thätigkeit gesetzt, so tritt die Luft in den Raum zwischen den beiden Cylindern (*aa*) und geht dann durch die Oeffnungen *cc* in den Ofen, wo

Fig. 207.



sie die Verbrennung der in demselben befindlichen Brennmaterialen (Kohle oder Cokes, welche wenig Asche geben, oder ein Gemenge von beiden) bewirkt. Mit diesem Ofen kann eine so grosse Hitze gegeben werden, dass hessische Tiegel schmelzen und Gusseisen und Feldspath mit Leichtigkeit in Fluss kommen.

Ueber die Operation selbst braucht dem, was oben beim Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali gesagt ist, kaum etwas hinzugefügt zu werden. Man vermischt das höchst fein zerriebene Silicat mit seinem sechsfachen Gewichte an kohlensaurem Baryt auf beschriebene Weise, nämlich in dem Tiegel und erhitzt diesen, die Temperatur allmälig steigernd, schliesslich $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang heftig. Ist die Temperatur hoch genug, so entlässt der kohlensaure Baryt die Kohlensäure vollständig und es zeigt sich dann, bei der folgenden Behandlung mit Salzsäure, das lästige Aufbrausen nicht. Es mag gesagt werden, dass mehrere Silicate, welche durch kohlensaure Alkalien kaum vollständig aufgeschlossen werden, sich bei hinreichend hoher Temperatur durch kohlensauren Baryt sehr leicht aufschliessen lassen, so z. B. Zircon und Cyanit. Auch zum Aufschliessen der natürlichen Aluminate, der Mineralien, in denen die Thonerde als Säure fungirt (spinellartige Mineralien), und die den Säuren unzugänglich sind, eignet sich kohlensaurer Baryt vorzüglich gut.

Die aufgeschlossene Masse ist in der Regel nur gesintert, lässt sich daher leicht aus dem Tiegel herausbringen; man zerlegt sie in der Platinschale oder Porzellanschale, nachdem sie mit Wasser übergossen, mit Salzsäure, digerirt, verdampft u. s. w. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit kann man dann zunächst den Baryt durch Schwefelsäure fortschaffen, hierauf die vorhandenen Basen trennen und bestimmen (siehe namentlich: Zur Bestimmung der Alkalimetalle, bei diesen).

Weber[1]) empfiehlt, als bequemer, zur Bestimmung der Alkalien die aufgeschlossene Masse in einem Becherglase mit Wasser zu zerdrücken, dann mit einem Gemenge aus einer Lösung von kohlensaurem Ammon und Ammoniakflüssigkeit zu digeriren, bis nach wiederholtem Zusatze von kohlensaurem Ammon nicht mehr Aufbrausen stattfindet, dann den Inhalt des Becherglases in einer Schale im Wasserbade zum Trocken zu verdampfen, den Rückstand abermals mit der gemengten Lösung zu übergiessen, wiederum einzudampfen und diese Operation noch zweimal bis dreimal zu wiederholen, bis die Masse in ein feines weisses Pulver verwandelt ist. Gröbere Körnchen werden dabei zerdrückt. Die schliesslich eingetrocknete, von kohlensaurem Ammon befreite Masse, wird mit Wasser ausgezogen, das jetzt nur kohlensaure Alkalien löst. In dem Rückstande können dann die Kieselsäure und die vorhandenen Basen bestimmt werden, durch Behandeln mit Salzsäure u. s. w.

Dass die zum Zerlegen der aufgeschlossenen Masse dienende Salzsäure völlig frei von Schwefelsäure sein muss, braucht wohl kaum gesagt zu werden, überhaupt ist die Kieselsäure, welche aus einem mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossenen Silicate resultirt, auf einen Gehalt an schwefelsauren Baryt zu prüfen[2]).

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Bd. XCI, S. 323.

[2]) Smith empfiehlt statt des kohlensauren Baryts zum Aufschliessen ein Gemenge aus 6 Thln. kohlensaurem Kalk und 1 Thl. Salmiak anzuwenden.

Da die beim Aufschliessen der alkalihaltigen Silicate mit kohlensaurem Baryt in die Analyse kommende sehr bedeutende Menge von Bariumsalz, die Bestimmung der Alkalien und der übrigen Basen zu einer lästigen Arbeit macht, so zieht man es in der Regel vor, dieselben, zur Bestimmung der Kieselsäure, mit kohlensaurem Alkali aufzuschliessen und zur Bestimmung der Alkalien, auch anderer Basen, eine besondere Menge zu verwenden, welche man durch Flusssäure aufschliesst. Behandelt man fein zerriebene Silicate mit Flusssäure, so entstehen Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselfluormetalle der vorhandenen Basen; verdampft man dann, nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure, wenn man diese nicht mit der Flusssäure zugleich angewandt hat, so geht Fluorkieselgas weg und es bleiben die Basen als Schwefelsäure-Salze, frei von Kieselsäure, zurück und sind nun leicht auf gewöhnliche Weise zu scheiden und zu bestimmen. Man verflüchtigt also gleichsam die Kieselsäure der Silicate durch Flusssäure.

Wie die Operation auszuführen ist, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Man übergiesst das fein gepulverte Silicat in einer kleinen Platinschale, oder in einem Platintiegel, nach und nach mit starker Flusssäure, oder trägt in die Flusssäure nach und nach das Silicat ein, mit einem Platindrahte umrührend. Nachdem im Wasserbade einige Zeit lang digerirt worden ist, tröpfelt man zu der Masse Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, in solcher Menge, dass dadurch sicher alle Basen in Schwefelsäure-Salze verwandelt werden und treibt das Fluorkieselgas durch Erhitzen aus. Zu dem schwefelsäurehaltigen Rückstande setzt man noch einmal, oder einigemal, Flusssäure und verdampft, schliesslich bis auch der Ueberschuss an Schwefelsäure fast vollständig ausgetrieben ist. Den erkalteten Rückstand befeuchtet man mit starker Salzsäure, lässt ihn etwa eine Stunde stehen, setzt dann Wasser hinzu und erwärmt gelinde. War das Silicat frei von Basen, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze geben, so löst sich Alles, vorausgesetzt, dass die Operation des Aufschliessens (die Behandlung mit Flusssäure) gehörig ausgeführt war. Bleibt beim Nichtvorhandensein der fraglichen Basen ein Rückstand, so muss dieser von Neuem mit Flusssäure behandelt werden. Es ist eine nicht wesentliche Modification des Verfahrens, dass man gleich anfangs das gepulverte Silicat mit Schwefelsäure anrührt, wiederholt Flusssäure zugiebt und eindampft.

Anstatt wässerige Flusssäure darzustellen und diese in angegebener Weise zu verwenden, kann man auch das mit Schwefelsäure befeuchtete Silicat der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäuregas aussetzen, in dem Seite 805 Fig. 186 abgebildeten, zur Bereitung der reinen wässerigen Flusssäure dienenden Apparate. Das Silicat kommt begreiflich in einem Platinschälchen, ein möglichst flaches, in die Vorlage. Die aufgeschlossene Masse wird eingedampft, wenn nöthig unter Zusatz von noch etwas Schwefelsäure, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und weiter verarbeitet.

Ein sehr einfaches Verfahren zum Aufschliessen von Flusssäure hat Varrentrapp [1]) beschrieben. Man rührt in einer, aus Blei ohne Löthung

[1]) Chem. Wörterbuch. Artikel: Kiesel, Bestimmung und Trennung.

verfertigten, etwa 8 Zoll hohen Büchse, Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an, bringt das fein gepulverte, mit Schwefelsäure angefeuchtete Silicat in einen offenen Platintiegel, etwa 5 Zoll hoch über die Oberfläche der Mischung in die Bleibüchse, verschliesst diese mit einem Deckel und erwärmt sie gelinde mehrere Stunden lang auf einem Sandbade. Zur Aufnahme des Platintiegels liegt in der Büchse, in $^3/_4$ ihrer Höhe, auf einem Absatze, der dadurch entsteht, dass der obere Theil etwas weiter ist, eine Bleiplatte, welche in der Mitte ein Loch hat, um den Platintiegel einzusetzen, und welche zugleich mehrfach durchbohrt ist, um das sich entwickelnde Flusssäuregas hindurch zu lassen. Das Gas wird von der im Platintiegel befindlichen schwefelsäurehaltigen Mischung reichlich absorbirt und wenn das Silicat keinen Kalk oder andere Körper enthält, welche mit Schwefelsäure unlösliche Verbindungen geben, so findet man nach hinreichend langer Einwirkung beim Oeffnen der Büchse den Inhalt des Tiegels in der Regel in eine völlig klare Masse verwandelt, die dann weiter verarbeitet wird. Eine ähnliche Vorrichtung ist auch von Brunner[1]) empfohlen worden.

Alexander Mitscherlich[2]) hat gefunden, dass ein Gemisch von Salzsäure und Flusssäure in der Nähe des Siedepunktes die Silicate löst und meistens sehr schnell. 1 Grm. Feldspath, höchst fein zerrieben und geschlämmt, zu welchem 40 CC. Wasser, 7 CC. 25procentige Salzsäure und $3^1/_2$ CC. Flusssäure gegeben wurden, löste sich in 3 Minuten, wenn die Mischung nahe zum Siedepunkt erhitzt wurde. Die entstandene Lösung wurde dann mit 4 CC. Schwefelsäure versetzt und eingedampft[3]). 1 Grm. Hornblende, 40 CC. Wasser, 24 CC. Salzsäure, 10 CC. Flusssäure gaben bei 100° C. in 10 Minuten eine Lösung. Schwieriger wurden Glimmer und Turmalin gelöst. Ist in den Silicaten viel Kalk enthalten, so scheidet sich eine in den Säuren schwerlösliche Verbindung aus, die durch Erhitzen, nach Zusatz von Schwefelsäure, zersetzt wird. Auch ein Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser ist, namentlich bei gleichzeitiger Anwendung von Flusssäure, ein kräftiges Zersetzungsmittel der Silicate.

Mitscherlich's Verfahren zum Aufschliessen ist besonders dann vortrefflich geeignet, wenn in einem Silicate gleichzeitig Eisenoxyd und Eisenoxydul vorkommen und die Menge beider ermittelt werden soll. Das Eisenoxydul wird in der entstandenen Lösung maassanalytisch bestimmt.

Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass das Aufschliessen mit Flusssäure keineswegs nur bei alkalihaltigen Silicaten zur Anwendung kommt, sondern auch bei alkalifreien Silicaten. Hat man die Analyse eines alkalifreien Silicats, durch Aufschliessen desselben mit kohlensaurem Alkali ausgeführt, so pflegt zur Controle eine zweite Analyse gemacht zu werden, bei welcher Flusssäure als Aufschliessungsmittel dient. Die Kieselsäure aus dem Verluste zu bestimmen, ist weder bei alkalihaltigen, noch bei alkalifreien Silicaten statthaft.

Bei dem Aufschliessen mit Flusssäure hat man sich vor den ätzenden Flusssäuredämpfen sehr zu hüten, und das Austreiben der Flusssäure

[1]) Pogg. Ann. Bd XLIV. S. 134.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI. S. 112.
[3]) Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, blieb ein weisses Pulver, das sich als schwefelsaures Baryt erwies; der Feldspath enthielt also Baryt.

muss im Freien vorgenommen werden, weil die Säure Fenster, überhaupt Glas, sehr angreift.

Manche Gesteine, wie der Klingstein, der Thonschiefer sind Gemenge von zwei Kieselsäure-Verbindungen, von denen die eine durch Salzsäure zersetzbar, die andere nicht durch diese Säure zersetzbar ist. Man pulvert diese Gemische aufs Feinste und lässt concentrirte Salzsäure bei gelinder Wärme darauf einwirken, verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser und filtrirt. Die Lösung enthält alle Basen des durch die Säure zersetzbaren Antheils, der Rückstand auf dem Filter besteht aus der Kieselsäure dieses Antheils und aus dem durch die Säure unverändert bleibenden Antheile des Gesteins. Diesen Rückstand trägt man in eine kochende Lösung von kohlensaurem Alkali in kleinen Portionen ein und filtrirt jedesmal, nachdem man einige Zeit gekocht hat, so heiss als möglich. Zuletzt wirft man das Filter selbst in die alkalische Lauge. Dadurch wird alle freie Kieselsäure gelöst[1]. Die alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, liefert beim nachherigen Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser und Salzsäure die Kieselsäure. Der in Säure und der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Antheil wird getrocknet und geglüht, um die Menge der häufig darin enthaltenen Kohle zu erfahren, und dann durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder auf andere Weise aufgeschlossen (Varrentrapp).

Der Thon, die kieselsaure Thonerde, lässt sich durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure vollständig zerlegen, und es giebt Fälle, wo dieser Weg zur Zerlegung eingeschlagen werden muss. Die Digestion wird in einem Platingefässe, bei einer dem Siedepunkte der Säure nahen Temperatur ausgeführt. Wasser nimmt dann aus der Masse schwefelsaure Thonerde und Schwefelsäure-Salze der anderen vorhandenen Basen auf und lässt die Kieselsäure ungelöst zurück. Kocht man dann diesen Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali, so löst er sich vollständig, wenn dem Thon nicht Sand beigemengt war, im anderen Falle bleibt der Sand ungelöst. Gerade für diesen Fall, nämlich zur Bestimmung des Sandes in Thon, ist dieser Weg der Analyse äusserst brauchbar. Nur die durch die Schwefelsäure von der Thonerde getrennte Kieselsäure ist nämlich löslich in den Lösungen der kohlensauren Alkalien, der Sand ist unlöslich. Kocht man den Thon, vor der Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, einige Minuten mit verdünnter Aetzlauge oder einer Lösung von kohlensaurem Alkali, so lösen diese häufig ebenfalls etwas Kieselsäure auf, was den Beweis abgiebt, dass dem Thone Kieselsäure beigemengt ist, die bei seiner Entstehung aus Silicaten abgeschieden wurde (siehe Thon).

Kieseloxyde (Siliciumoxyde). — Was wir von den niedrigen Oxydationsstufen des Kiesels wissen, den Oxydationsstufen, welche weniger Sauerstoff enthalten, als die Kieselsäure, verdanken wir den Untersuchungen von Buff, Wöhler und Geuther. Im wasserfreien Zustande sind sie nicht gekannt, nur als Hydrate; sie zersetzen sich, bei dem Versuche sie zu entwässern, in Kieselsäure, Kiesel und Kieselwasserstoff, welcher letztere aber

[1] Man darf jedoch die ganze Menge des Rückstandes nicht auf einmal kochen und filtriren, weil sich sonst leicht gallertartige Kieselsäure beim Erkalten auf dem Filter ausscheidet.

in der hohen Temperatur zum grossen Theile in Wasserstoff und Kiesel zerfällt. Sie werden von Alkalilaugen, auch Ammoniakflüssigkeit, unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Kieselsäure umgewandelt und wirken kräftig desoxydirend, reducirend. Selbst Wasser wird von ihnen zerlegt, wenn die Temperatur nicht eine sehr niedrige ist. Dies Alles, so wie die Art und Weise ihrer Entstehung charakterisirt sie als niedere Oxydationsstufen des Kiesels und wahrscheinlich hält sie auch Wöhler jetzt für solche, obgleich er zu einer Zeit glaubte, man müsse sie als, den organischen Körpern analog zusammengesetzte, aus Kiesel, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindungen betrachten.

Für den Chemiker sind diese Oxydationsstufen des Kiesels von besonderem Interesse dadurch, dass sie, wenn ihre Zusammensetzung unzweifelhaft ermittelt ist, einen recht sicheren Anhaltspunkt zur Feststellung der Formel für die Kieselsäure, oder, was dasselbe, zur Feststellung des Atomgewichts des Kiesels abgeben (siehe unten und früher Seite 964).

Chlorwasserstoff-Kieselchlorid (siehe Kieselchlorid) zersetzt sich mit Wasser zu Chlorwasserstoffsäure und einem weissen, pulvrigen Körper, welchen Buff und Wöhler [1]) als das Hydrat eines Kieseloxyds erkannten. Stellt man die flüssige Chlorverbindung in einer kleinen Schale über eine Wasserfläche, so verdampft sie bald und das Wasser überzieht sich mit einer dicken Rinde des weissen Oxydhydrats. Leitet man das bei der Bereitung der Chlorverbindung weggehende Wasserstoffgas, das einen Theil der Verbindung mit sich führt, durch Wasser, so scheidet sich das Oxydhydrat in reichlicher Menge aus und wird so als Nebenproduct gewonnen. Das Wasser muss auf 0^0 erhalten werden, weil sich das Oxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasser zu zersetzen anfängt. Man wäscht es auf dem Filter mit eiskaltem Wasser aus, entzieht ihm das aufgesogene Wasser erst durch Auflegen auf Fliesspapier, dann durch Pressen und lässt es über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Das erhaltene Kieseloxydhydrat ist schneeweiss, amorph, sehr locker, schwimmt auf Wasser. In einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, zum Glühen, zerfällt es in Kieselsäure und Kiesel, welche zurückbleiben, und Kieselwasserstoffgas, das mit dem Wasserstoff weggeht, aber zum grossen Theil durch die hohe Temperatur in Wasserstoffgas und Kiesel zersetzt wird. An der Luft lässt es sich bis auf 300^0 C. erhitzen, ohne Wasser zu verlieren, oder sich sonst zu verändern; stärker erhitzt, verglimmt es lebhaft, mit phosphorescirendem Lichte, indem zugleich Wasserstoffgas auftritt, das sich mit Explosion entzündet. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung. Auch beim Erhitzen in einem bedeckten Tiegel verbrennt es; die zurückbleibende Kieselsäure ist braun gefärbt von amorphem Kiesel.

In Wasser ist das Oxydhydrat etwas löslich, das bei seiner Bereitung vom Filter ablaufende saure Wasser giebt fortwährend Wasserstoffgas aus, reichlicher beim Erwärmen, und wirkt kräftig desoxydirend, reducirend, z. B. auf selenige Säure, schweflige Säure, übermangansaures Kali, Goldchlorid. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure, sind ohne Wirkung auf

[1]) Buff u. Wöhler: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV. S. 94; Wöhler: Ebend. Bd. CVII. S. 112 und Bd CXXVII. S. 257; Geuther: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV. S. 424.

dasselbe, nur von Flusssäure wird es unter lebhaftem Entweichen von Wasserstoffgas gelöst. Alkalilauge, auch Ammoniakflüssigkeit, und Lösungen von kohlensauren Alkalien, lösen es unter schäumender Entwickelung von Wasserstoffgas zu kieselsaurem Alkali. Die vorhin erwähnte wässerige Lösung perlt lebhaft auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit.

Aus den Resultaten der von Buff und Wöhler ausgeführten Analysen dieses Oxydhydrats, welche 49,6 bis 51 Proc. Kiesel und 21,3 bis 21,7 Wasser ergaben, lässt sich die Formel: $3\,SiO + 2\,HO$ ableiten ($Si = 14$) oder die Formel: $Si_2O_3 + 2\,HO$ ($Si = 21$) und das Oxydhydrat entspricht dann dem Chlorwasserstoff-Kieselchlorid. Nach diesen Formeln ist der Gehalt an Kiesel 50 Proc., an Wasser 21,28 Proc. Geuther meint, dass dies Oxydhydrat identisch sei mit einem, von ihm durch Zersetzung von Kieselmagnesium mittelst Salzsäure erhaltenen Oxydhydrate (siehe unten), für welches er die Formel: $2\,SiO_2 + HO$ giebt ($Si = 21$), sie wird zu: $Si_3O_4 + 2\,HO$, wenn $Si = 14$ genommen wird. Diese Formel verlangt 50,6 Proc. Kiesel.

Bei der Bereitung des vorstehenden Kieseloxydhydrats bekamen Buff und Wöhler bisweilen ein kieselreicheres, bis gegen 53 Proc. Kiesel enthaltendes, also sauerstoffärmeres Präparat, dadurch ausgezeichnet, dass es lebhafter und zwar mit rother Flamme verbrannte und selbst bei vollem Luftzutritte geglüht keine weisse Kieselsäure, sondern eine von unverbranntem Kiesel braun gefärbte Kieselsäure hinterliess. Sie meinten daher, dass jenes Oxydhydrat unter Umständen ein sauerstoffärmeres Oxyd enthalte und dies sauerstoffärmere Oxyd scheine es vorzugsweise zu sein, welches von Wasser gelöst werde. Es entstehe muthmaasslich aus einer flüchtigeren, vielleicht gasförmigen Verbindung des Kiesels mit Chlor, welche bei der Bereitung des oben erwähnten Chlorwasserstoff-Kieselchlorids sich gleichzeitig bilde und von dem Wasserstoffgase weggeführt werde. Es wird unten davon nochmals die Rede sein.

Wenn man Kieselcalcium, das auf sogleich zu beschreibende Weise erhalten ist, gröblich zerkleinert, oder in Wasser zu Blättern zerfallen, in einem Gefässe, das in kaltem Wasser steht, mit rauchender Salzsäure übergiesst, so tritt bald Entwicklung von Wasserstoffgas ein, und es entsteht ein orangegelber Körper, der die oben angegebenen Eigenschaften eines Kieseloxydhydrats hat. Unter öfterem Umrühren, um den Schaum mit der Flüssigkeit zu vermischen, lässt man die Masse an einem dunkelen Orte stehen, bis die Gasentwicklung aufhört, dann verdünnt man sie mit dem 6- bis 8fachen Volumen Wasser, bringt die gelbe Verbindung auf das Filter, wäscht sie, möglichst gegen Licht geschützt, vollständig aus, presst sie zwischen Fliesspapier und trocknet sie im Vacuo über Schwefelsäure, wobei die Glocke mit einem schwarzen Tuche bedeckt ist.

Das für unseren Zweck geeignete Kieselcalcium wird durch Zusammenschmelzen von Kiesel, Chlorcalcium und Natrium dargestellt und man wendet am zweckmässigsten 20 Grm. krystallisirten Kiesel, 200 Grm. geschmolzenes Chlorcalcium und 46 Grm. Natrium an. Man mengt den feinzerriebenen Kiesel innig mit dem in einer heissen Reibschale gepulverten Chlorcalcium, schüttet das Gemenge in einen trocknen, erwärmten Cylinder, giebt etwa die Hälfte des in kleine Stücken zerschnittenen Natriums hinzu und mengt dies mit dem Pulver durch Schütteln des verschlossenen Cylinders. Während des ist ein fehlerfreier hessischer Tiegel in einem gut

ziehenden Windofen zum vollen Glühen erhitzt werden. Auf den Boden dieses Tiegels schüttet man nun etwas geglühtes Kochsalz, legt auf dies den Rest des Natriums, in einem Stücke, giebt das Gemenge aus dem Cylinder auf einmal hinzu und schliesslich eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzenes Kochsalz. Nachdem der Tiegelinhalt rasch etwas zusammengedrückt worden und der Tiegel bedeckt ist, verstärkt man das Feuer, am besten mit einem Gemenge aus Cokes und Holzkohlen. Wenn die Natriumflamme, die zwischen Tiegel und Deckel hervorbrennt, erlischt, unterhält man das Feuer noch $^1/_2$ Stunde lang, indem man die Hitze ohngefähr bis zum Schmelzpunkte des Roheisens steigert. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen; ist die Operation gut gelungen, so findet man das Kieselcalcium zu einem einzigen Regulus zusammengeschmolzen, der von der Schlacke leicht abzulösen ist. Er ist bleigrau, vollkommen metallglänzend, grossblättrig krystallinisch, zerfällt an der Luft nach und nach, unter Wasser sehr bald, zu kleinen, graphitähnlichen Blättchen. Er muss, in einem trocknen gut schliessenden Gefässe aufbewahrt werden. Reines Kieselcalcium ist das Präparat nicht; es enthält freien Kiesel, etwas Natrium und, aus den Materialien und dem Tiegel, etwas Eisen, Aluminium und Magnesium. Wöhler glaubt, dass das darin vorhandene Kieselcalcium nach der Formel: $CaSi_2$ ($Si = 14$) zusammengesetzt sei.

Der durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Kieselcalcium resultirende gelbe Körper, besteht aus durchscheinenden gelben Blättchen, wahrscheinlich Pseudomorphosen nach dem krystallinischen Kieselcalcium Bei Ausschluss der Luft erhitzt, entwickelt derselbe Wasserstoffgas und es bleibt ein Gemenge von Kieselsäure und amorphem Kiesel zurück; erst nach vollem Glühen hört die Gasentwicklung auf. An der Luft hinreichend stark erhitzt, verbrennt er mit schwacher Verpuffung und unter Funkensprühen zu Kieselsäure, welche durch Kiesel braun gefärbt ist. Von Wasser wird der gelbe Körper nicht gelöst, aber damit erwärmt entwickelt er langsam Wasserstoffgas, wie er es auch für sich thut. Weder Chlor, noch Salpetersäure, noch Schwefelsäure wirken auf denselben, auch nicht beim Erhitzen, aber von Flusssäure wird er allmählig gelöst, indem er zuvor heller, dann weiss wird. Alkalien, selbst die verdünnteste Ammoniakflüssigkeit verwandelt ihn, unter Erhitzung und äusserst heftiger Wasserstoffentwicklung, in Kieselsäure. Auf die Salze mehrerer Metalloxyde wirkt er reducirend, besonders beim Vorhandensein von Alkali und dann wohl durch den Wasserstoff im *statu nascendi*.

Nur im Dunkeln hält sich der gelbe Körper unverändert, im zerstreuten Lichte wird er mehr und mehr blass und im directen Sonnenlichte wird er in kurzer Zeit vollkommen weiss, und zwar unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Deshalb muss bei seiner Bereitung das Licht ausgeschlossen werden. Stellt man ihn, mit Wasser übergossen, in den Sonnenschein, so fängt er augenblicklich an Wasserstoffgas zu entwickeln und diese Entwicklung dauert, einer Gährung gleich, fort, bis er ganz weiss geworden. Je reiner der gelbe Körper ist, desto rascher wird die Umwandlung beendet (Wöhler).

Vier Analysen des gelben Körpers ergaben den Gehalt an Kiesel durchschnittlich zu 67,9 Proc., den Gehalt an Wasserstoff zu 2,47 Proc., zwei Analysen den ersteren zu 70,7 Proc. Danach erscheint er Wöhler als eine, entweder der Formel: $Si_8H_4O_6$ oder der Formel: $Si_6H_3O_4$

($Si = 14$) entsprechende, nach Art der organischen Verbindungen zusammengesetzte Verbindung. Er gab ihr den Namen Silicon. Die erstere Formel verlangt 68,3 Proc. Kiesel, 2,44 Proc. Wasserstoff, die zweite 70,5 Proc. Kiesel, 2,5 Proc. Wasserstoff. Lässt man die Verbindung für das Hydrat eines Kieseloxyds gelten, so werden die beiden Formeln zu resp. $Si_8O_2 + 4HO = Si_4O + 2HO$ und $Si_6O + 3HO$. Wenn $Si = 21$, verwandeln sich die Formeln: $Si_8H_4O_6$ und $Si_6H_3O_4$ in die Formeln: $Si_8H_6O_9$ und $Si_4H_3O_4$, aus denen sich dann die Formeln: $Si_8O_3 + 6HO$ und $Si_4O + 3HO$ ergeben. Scheerer bemerkt, dass sich aus den beiden Analysen, welche den Kieselgehalt zu 70,7 Proc. erwiesen, auch die Formel: $Si_3H_2O_3$ ableiten lasse, die in die Formel: $Si_3O + 2HO$ zerlegt werden kann, und Geuther glaubt dem Silicon mit ziemlicher Sicherheit die Formel: $Si_2O + HO$ geben zu können ($Si = 21$).

Der weisse Körper, welcher durch Einwirkung von Licht aus dem gelben Körper (Wöhler's Silicon) entsteht, hat die Gestalt der Blättchen des letzteren und verhält sich auch wesentlich wie dieser. Er entzündet sich, an der Luft erhitzt, und verglimmt zu kieselhaltiger Kieselsäure. In einer Röhre erhitzt, entwickelt er Wasserstoffgas, zuweilen Kieselwasserstoffgas, mit Zurücklassung von braun gefärbter Kieselsäure. Selbstverständlich wird er durch Alkalilauge und Ammoniakflüssigkeit in Kieselsäure verwandelt unter schäumendem Entweichen von Wasserstoffgas. Auch das Wasser, unter welchem er sich gebildet hat, zeigt mit Ammoniakflüssigkeit schwache Gasentwicklung und wirkt reducirend auf Goldchlorid; er ist also in Wasser etwas löslich.

Der Gehalt an Kiesel wurde zu 55,07 und 56,05 Proc, der Gehalt an Wasserstoff zu 2,7 Proc. (= 25 Proc. Wasser) gefunden, was annähernd den Formeln $Si_8H_5O_{10}$ und $Si_8H_6O_{10}$ entspricht, von denen die erstere 56,8 Kiesel, 2,5 Wasserstoff (= 22,5 Wasser), die zweite 56,5 Kiesel, 3,0 Wasserstoff (= 27,0 Wasser) verlangt. Wöhler gab der Verbindung den Namen Leukon und nahm an, dass das früher von ihm und Buff aus Chlorwasserstoff-Kieselchlorid erhaltene Kieseloxydhydrat (siehe oben) identisch sei mit derselben, indem sich der für das letztere gefundene niedrigere Kieselgehalt aus einer Beimengung von Kieselsäure erkläre. Sollte aber das kieselärmere Product eine andere Verbindung sein, so sei es doch wahrscheinlich nicht Kieseloxydhydrat, sondern: $Si_6H_4O_{10}$ ($Si = 14$).

Betrachtet man das Leukon als das Hydrat eines Kieseloxyds, so ändert sich die Formel: $Si_8H_5O_{10}$ in die Formel: $Si_8O_5 + 5HO$ um, die Formel: $Si_8H_6O_{10}$ in die Formel: $Si_8O_4 + 6HO$, aus welcher letzteren sich für das Hydrat die einfache Formel: $2(Si_2O) + 3HO$ ergiebt. Nimmt man $Si = 21$, so werden die Formeln: $Si_8H_5O_{10}$ und $Si_8H_6O_{10}$ zu $Si_{16}H_{15}O_{30}$ und $Si_8H_9O_{15}$ resp. zu: $Si_{16}O_{15} + 15HO$ und: $Si_8O_6 + 9HO$. Nach Scheerer stimmt aber schärfer mit dem analytischen Resultate des Leukons die höchst einfache Formel: $SiHO_2 = SiO + HO$, welche, wenn $Si = 14$, zu $Si_3O_2 + 2HO$ wird, und es spricht nach ihm die Zusammensetzung des Leukons sehr zu Gunsten des Atomgewichts 21 für Kiesel. Das Leukon ist dann eben das Hydrat des Kieseloxyds: SiO.

Schon Wöhler beobachtete bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kieselmagnesium, behufs der Darstellung von Kieselwasserstoffgas (siehe dies), das Auftreten eines weissen Körpers, der mit Ammoniakflüssigkeit schäumend Wasserstoffgas entwickelte und den er deshalb für Kieseloxyd

nahm. Silicon und Leukon waren nämlich zu jener Zeit noch nicht von Wöhler entdeckt. Dieses Oxyd hat nun später Geuther aus reinerem Material (Kieselmagnesium) bereitet und näher untersucht. Das Kieselmagnesium wird für den Zweck auf folgende Weise dargestellt. Man bringt auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas gepulvertes geschmolzenes Kochsalz, schüttet auf dasselbe etwa die Hälfte eines innigen Gemenges aus 7 Grm. Kieselfluornatrium und $2^1/_2$ Grm. Pulver von geschmolzenem Kochsalz, legt $2^1/_2$ Grm. Magnesium in einem Stücke, oder in mehreren grösseren Stücken darauf, giebt das Uebrige des Gemenges hinzu, es um das Magnesium so häufend, dass dies davon bedeckt wird und überschichtet schliesslich das Ganze noch mit so viel Kochsalzpulver, dass dies im Tiegel eine ebene Schicht bildet. Der zur Hälfte gefüllte Tiegel wird zwischen die schon glühenden Kohlen eines Windofens gestellt und dann rasch die Hitze gesteigert. 5 bis 8 Minuten, nachdem das Reactionsgeräusch vorüber ist, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, rührt den Inhalt mit einer thönernen Pfeifenröhre kurze Zeit vorsichtig um, legt den Deckel wieder auf und lässt erkalten. In dem zerschlagenen Tiegel findet man gewöhnlich einen einzigen Regulus von Magnesium, der an bleigrauem Kieselmagnesium mehr oder weniger reich ist. Mit Kieselmagnesium nicht gehörig gesättigte, viel weisses Metall enthaltende Reguli werden bei neuen Schmelzungen zugesetzt, wobei man die weissen Parthien als Magnesium betrachtet. Die gehörig gesättigten Reguli reinigt man durch wiederholtes Kochen mit Wasser und auf mechanische Weise von der Schlacke und behandelt sie mit einer, einigemal zu erneuernden verdünnten Salmiaklösung (1 Thl. bei gewöhnlicher Temperatur bereiteter gesättigter Lösung 4 bis 5 Thle. Wasser), welche das Magnesium unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas löst, indem Chlormagnesium und Ammoniak entstehen. In dem Maasse, als die Einwirkung der Salmiaklösung fortschreitet, fallen Krystalle, welche Kieselmagnesium sind, von dem Regulus ab. Man entfernt dieselben von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit, da diese allmälig zersetzend darauf wirkt, wäscht sie wiederholt mit reinem Wasser und trocknet sie bei gelinder Wärme. Durch Reiben, Abschlämmen u. s. w. können sie von der anhängenden Kieselsäure befreit werden.

Die Krystalle sind bleigraue Octaëder, wahrscheinlich reguläre. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $Mg_5 Si_2$, wenn $Si = 21$, also der Formel: $Mg_5 Si_3$, wenn $Si = 14$. Wöhler hatte für das von ihm erhaltene Kieselmagnesium die Formel: $Mg_2 Si$ gefunden ($Si = 21$); Geuther meint, dass demselben Kieselsäure beigemengt gewesen sei. Die Krystalle sinken in Wasser rasch zu Boden, entwickeln damit, besonders anfangs und in der Wärme, schwach Wasserstoffgas. Von Salmiaklösung werden sie in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in weisse Kieselsäure umgewandelt, indem sich Wasserstoffgas, auch wohl Kieselwasserstoffgas entwickelt. Mit verdünnter Salzsäure zersetzen sich die Krystalle schon in der Kälte vollkommen in Wasserstoff, Kieselwasserstoff und das eben erwähnte weisse Kieseloxydhydrat. Zur Darstellung des letzteren wird auf folgende Weise operirt.

Man übergiesst das Kieselmagnesium in einem Kölbchen mit etwas Wasser, stellt in dasselbe ein Röhrchen, gefüllt mit concentrirter Salzsäure, deren Oberfläche mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt ist, ver-

schliesst es mit einem Korke, durch welchen zwei Röhren hindurchgehen, von denen die eine bis in den Bauch hinabreicht, und setzt diese mit einem Apparate, welcher Wasserstoffgas liefert, in Verbindung. Nachdem die Luft durch das Gas verdrängt ist, lässt man durch Neigung des Kolbens von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure aus dem Röhrchen fliessen; lebhafte Gasentwicklung tritt ein, die Flüssigkeit schäumt allmälig stärker unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche man durch Abkühlen mittelst Eiswassers zu verhindern suchen muss. Das weggehende Wasserstoffgas fängt bald an zu rauchen und entzündet sich später von selbst, mit rother Flamme unter Bildung von Kieselsäure und Ausscheidung von etwas Kiesel verbrennend. Erhitzt man die Glasröhre, welche das Gas wegführt, so wird eine grosse Menge Kiesel in derselben abgelagert. Hört die Gasentwicklung bei erneuertem Zufluss von Säure auf und hat das aus dem Kieselmagnesium entstandene Product eine fast weisse Farbe angenommen, so lässt man es noch etwa 2 Stunden in der sauren Flüssigkeit, indem man fortwährend noch Wasserstoffgas durch den Kolben leitet und diesen von aussen abkühlt. Dann bringt man es auf ein Filter, wäscht es mit eiskaltem Wasser aus, wobei sich häufig Schaumbläschen entzünden, presst das Filter gelinde zwischen Papier und bringt es schliesslich ausgebreitet unter die Glocke der Luftpumpe, über Schwefelsäure.

War das Kieselmagnesium rein, so ist das erhaltene Kieseloxydhydrat vollkommen weiss und hat die Form des ersteren beibehalten. Unter dem Mikroskope bei durchfallendem Lichte betrachtet, ist es durchsichtig, bei auffallendem Lichte stark glasglänzend. Es besitzt alle die von Buff und Wöhler für das aus Chlorwasserstoff-Kieselchlorid dargestellte Oxydhydrat angegebenen Eigenschaften. Es kann an der Luft ziemlich stark erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, verbrennt, stärker erhitzt, unter Erglühen zu braun gefärbter Kieselsäure, entwickelt mit Alkalilaugen schäumend Wasserstoffgas, wird von Schwefelsäure nicht, auch von Salpetersäure nicht oder doch nur sehr langsam oxydirt.

Die Analyse eines höchst sorgfältig dargestellten Präparats ergab den Gehalt an Kiesel zu 50,5 Proc., an Wasserstoff zu 1,5 Proc., woraus sich die Formel: $2\,SiO_2 + HO$ ($Si = 21$) oder $Si_3O_4 + 2\,HO$ ($Si = 14$) ergiebt. Wie schon oben (Seite 976) gesagt ist, hält Geuther das aus Chlorwasserstoff-Kieselchlorid bereitete Oxydhydrat für identisch mit diesem aus Kieselmagnesium dargestellten Oxydhydrat.

Da das unserem Zwecke dienende Kieselmagnesium sich mit Salzsäure nicht geradeauf in Kieselwasserstoff und Chlormagnesium umsetzt, so kann dasselbe nicht dem Kieselwasserstoffgas analog zusammengesetzt sein. Geuther meint, dass es sich wie eine Verbindung zweier verschiedenen Arten von Kieselmagnesium verhalte, von Mg_3Si und Mg_3Si_2 ($3\,Mg_5Si_3 = 4\,Mg_3Si + Mg_3Si_2$), von denen die erstere zur Bildung von Kieseloxyd, die andere zur Bildung von Kieselwasserstoff Veranlassung gebe. Bisweilen werden bei der Darstellung des Kieselmagnesiums auf oben beschriebene Weise kleinere, dunklere, sehr kieselreiche Kugeln erhalten, welche mit Salzsäure ausserordentlich lebhaft Kieselwasserstoffgas entwickeln, ohne dabei erhebliche Mengen von Kieseloxyd zu liefern. Die äusserste Schicht sehr kieselreicher Reguli verhält sich zuweilen so, wird deshalb entfernt. Manchmal werden aber auch Kugeln erhalten, die fast

nur Kiesel sind, die weder mit Salzsäure, noch mit Salmiaklösung eine erhebliche Menge von Gas entwickeln.

Lassen wir für die im Vorstehenden betrachteten, aus Kiesel, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Körper, nämlich für das Silicon und Leukon Wöhler's und die weisse Verbindung aus Kieselmagnesium, die Zusammensetzung gelten, welche Geuther und Scheerer denselben geben, so erscheinen dieselben als die Hydrate von Kieseloxyden, welche, im Verein mit der Kieselsäure, eine ausgezeichnete Oxydationsreihe des Kiesels bilden. Wir haben dann

wenn $Si = 21$ Si_2O — $Si\,O$ — $Si\,O_2$ — SiO_3

wenn $Si = 14$ $Si_3\,O$ — Si_3O_2 — $Si_3\,O_4$ — $Si\,O_2$.

Scheerer sowohl als Geuther glauben deshalb, dass man das Atomgewicht des Kiesels unzweifelhaft zu 21 nehmen müsse (Seite 964).

Verbindung mit Wasserstoff.

Die bis jetzt gekannte Verbindung des Kiesels mit Wasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich an der Luft von selbst entzündet.

Kieselwasserstoff (Siliciumwasserstoff). — Buff und Wöhler [1]) beobachteten zuerst das Auftreten eines selbstentzündlichen Gases, als sie einen Aluminiumstab als positiven Pol einer sehr kräftigen galvanischen Batterie (aus 8 bis 12 Bunsen'schen Elementen) in Kochsalzlösung tauchten. Das Gas erwies sich als ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kieselwasserstoffgas und letzteres rührt vom Kieselgehalte des Aluminiums her. Später wurde das Gas unter den gasförmigen Producten der Einwirkung von Salzsäure auf verschiedene Kieselmetalle wahrgenommen und endlich wurde von Martius [2]) bemerkt, dass es aus der, bei der Bereitung von Magnesium, nach Deville's Verfahren, abfallenden Schlacke, durch Salzsäure in reichlicher Menge entwickelt wird, natürlich herrührend von dem Gehalte der Schlacke an Kieselmagnesium. Martius und Wöhler setzten dann gemeinschaftlich die Versuche fort.

Das Material zur Bereitung des Gases erhält man auf folgende Weise. Man zerreibt in einer heissen Reibschale 40 Grm. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Grm. scharf getrocknetes Kieselfluornatrium und 10 Grm. geschmolzenes Chlornatrium (Kochsalz), mengt das feine Pulver innig, schüttet es in ein erwärmtes verschliessbares Glas, giebt 20 Grm. in möglichst kleine Stücken rasch zerschnittenes Natrium hinzu und mengt dies mit dem Pulver durch Schütteln. Während des ist ein hessischer Tiegel zum vollen Glühen erhitzt worden, in diesen schüttet man das Gemenge, bedeckt ihn und verstärkt nun das Feuer etwas. Sobald die Reaction, welche sich durch wiederholtes prasselndes Geräusch zu erkennen giebt, beendet ist, und sich nicht mehr die Flamme des brennenden Natriums zeigt, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn erkalten und zerschlägt ihn. Man erhält aus demselben eine geschmolzene grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen erfüllt ist und unmittelbar für unsern Zweck dient. Auch bei

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 218. — [2]) Ebend. Bd. CVII, S. 112.

Abänderung des obigen Verhältnisses resultiren geeignete Massen, und selbst wenn man anstatt Kieselfluornatrium ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas anwendet oder statt des Chlormagnesiums geschmolzenes Chlormagnesium-Natrium benutzt, das man durch Auflösen von *Magnesia alba* in Salzsäure, Zumischen von $^1/_4$ Kochsalz, Abdampfen, Austrocknen und Schmelzen des Rückstandes darstellt.

Zur Entwicklung des Gases wird auf folgende Weise operirt. Man schüttet die geschmolzene Masse, gröblich gepulvert, in eine kleine zweihalsige Flasche, deren eine Oeffnung mit einer bis auf den Boden reichenden Eingussröhre, die andere mit einem weiten und kurzen Abzugsrohre versehen ist, füllt die Flasche ganz mit Wasser und senkt sie in der pneumatischen Wanne unter die Oberfläche des Wassers, so dass auch das Ableitungsrohr mit Wasser gefüllt wird und nirgends eine Luftblase zurückbleibt. Nachdem man über die Mündung des Ableitungsrohrs einen mit Wasser gefüllten Cylinder gestellt hat, giesst man durch die Trichterröhre nach und nach concentrirte Salzsäure ein, mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen mitgerissen werden. Das Gas entwickelt sich mit grosser Heftigkeit und unter Bildung eines starken Schaumes, der unvermeidlich in den Cylinder übersteigt, sich aber nach kurzer Zeit so absetzt, dass man das Gas frei davon in ein anderes Gefäss überfüllen kann. Die ganze Operation muss mit und in ausgekochtem Wasser vorgenommen werden, denn über lufthaltigem Wasser wird das Gas neblig und verliert es sehr bald seine Selbstentzündlichkeit.

Es ist nicht schwer, das über Wasser in einer mit einem Hahne versehenen Glocke aufgesammelte Gas, in Gefässe über Quecksilber zu bringen und zugleich zu trocknen. Man verbindet die Glocke mit einer Chlorcalciumröhre und diese mit einer möglichst kurzen und engen Leitungsröhre. Im ersten Augenblicke entzündet sich das Gas in den lufthaltigen Röhren, indess gefahrlos, dann entflammt es an der Mündung und nun führt man diese unter das Quecksilber.

Das auf diese Weise erhaltene Gas ist keineswegs reines Kieselwasserstoffgas, sondern ist ein Gemenge von diesem und viel Wasserstoffgas; frei von letzterem hat es noch nicht dargestellt werden können. Jede Blase des Gases entzündet sich an der Luft mit heftiger Explosion und weisser Flamme. Die entstehende Kieselsäure bildet dabei ringförmige Nebel, wie sie sich beim Verbrennen des Phosphorwasserstoffgases zeigen (Seite 889). Aus einer Röhre in die Luft strömend verbrennt das Gas mit grosser, weisser, leuchtender Flamme. Oeffnet man einen engen mit dem Gase gefüllten Cylinder an der Luft, so senkt sich die Flamme allmälig hinab und die ganze innere Wand des Cylinders belegt sich mit braunem amorphen Kiesel. Lässt man das Gas zu Luft treten, welche durch Wasser abgesperrt ist, so legt sich der bei der Verbrennung entstehende Nebel von Kieselsäure als weisser Hauch auf die Oberfläche des Wassers.

Schon in schwacher Glühhitze wird das Gas vollständig zersetzt. Durch ein enges glühendes Glasrohr geleitet, belegt es das Innere desselben mit einem dunkelbraunen, undurchsichtigen Spiegel von amorphem Kiesel; eben so verhält es sich, wenn man seine Flamme gegen eine Porzellanschale brennen lässt.

Dass das Gas vom Wasser nicht absorbirt wird, ergiebt sich schon

aus der Bereitungsweise. Verdünnte Säuren, verdünnte alkalische Laugen, wirken nicht auf dasselbe und es lässt sich mit Stickstoffoxydulgas und Stickstoffoxydgas mischen. In Chlorgas entzündet es sich und explodirt damit lebhaft. In Lösungen verschiedener Metallsalze bringt es Fällungen hervor, z. B. in Lösungen von Kupfersalzen, Silbersalzen, Palladiumsalzen. Lässt man über Quecksilber zu dem Gase eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd treten, so entsteht auf dieser eine dunkel kupferfarbene Haut von Kieselkupfer, das sich an der Luft in gelbes kieselsaures Kupferoxydul verwandelt und von Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ausscheidung von Kieseloxyd zersetzt wird. Es ist demselben wahrscheinlich schon Kieseloxyd beigemengt, denn es entwickelt mit Ammoniakflüssigkeit Wasserstoffgas. Aus Silberlösung wird ein Gemenge von Kieselsilber und metallischem Silber, aus Palladium nur Metall gefällt.

Die Zusammensetzung des Kieselwasserstoffgases ist noch nicht ermittelt, weil eben das Gas noch nicht rein erhalten werden konnte. Zersetzt man das wasserstoffhaltige Gas über Quecksilber, durch Erhitzen, so findet eine Volumenvergrösserung statt; von 100 Vol. Gas erhielten Martius und Wöhler 111 und 112 Vol. Wasserstoffgas. Es findet also jedenfalls bei seiner Entstehung eine Verdichtung statt. Geuther[1]) glaubt, dass das Gas nach der Formel: H_3Si_2 zusammengesetzt sei (Si = 21), was der Formel: HSi entspricht, wenn Si = 14.

Verbindung mit Schwefel.

Nur die der Kieselsäure entsprechende Verbindung des Kiesels mit Schwefel, ein starrer, weisser, nicht flüchtiger Körper, ist bekannt, das:

Kieselsupersulfid (Schwefelkiesel, Siliciumsupersulfid, Siliciumsulfid, Schwefelsilicium). — Formel: SiS_2 oder SiS_2 (Bissulfid) oder SiS_3 (Tersulfid). In 100: Kiesel 30.43, Schwefel 69,57.

Kiesel verwandelt sich beim Erhitzen in Schwefeldampf nur unvollständig in Schwefelkiesel; wo die Umwandlung vollständig erfolgt ist erscheint das Product weiss, erdig.

Fremy erhielt das Sulfid auf demselben Wege, auf welchem er das Borsupersulfid darstellte, nämlich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf ein glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle (S. 929). Man formt aus künstlich dargestellter Kieselsäure, Russ und Oel, Kugeln, erhitzt diese in einem bedeckten Tiegel zum Rothglühen, bringt sie in eine Porzellanröhre, welche in einem Ofen auf die höchste Temperatur erhitzt werden kann, die sich durch ein Gemenge von Holzkohle und Cokes geben lässt, und leitet aus einer mit der Röhre verbundenen Retorte den Dampf von vollkommen trocknen Schwefelkohlenstoff durch die Röhre.

Das entstehende Kieselsupersulfid legt sich in dem kälteren Theile der Röhre in weissen, seidenglänzenden, langen, asbestähnlichen Nadeln an, überzieht auch oft die Kugeln. Es muss sogleich in Röhren einge-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 440.

schmolzen werden, da es sich mit der Feuchtigkeit der Luft zu Schwefelwasserstoff und Kieselsäure umsetzt, welche letztere die Form des Sulfids zeigt.

Dieselbe Zersetzung erfolgt begreiflich beim Eintragen des Sulfids in Wasser; es entweicht Schwefelwasserstoffgas unter Aufbrausen und die Kieselsäure bleibt im Wasser gelöst. Diese Lösung ist sehr beständig, kann, verdünnt, monatelang aufbewahrt werden ohne zu gelatiniren, gelatinirt aber beim Erhitzen, beim Abdampfen und auf Zusatz von Alkalisalzen (Seite 952). Giebt das Sulfid mit Wasser keine vollständige Lösung, so sind demselben Krystalle von Kieselsäure beigemengt und dies ist der Fall, wenn der Schwefelkohlenstoff nicht trocken war. Das Sulfid, in Wasserdampf geglüht, giebt nämlich krystallisirte Kieselsäure und zwar nicht in dem Zustande, wie sie in Quarz sich findet, sondern löslich in verdünnter Natronlauge. Von Salpetersäure wird das Sulfid lebhaft zersetzt, es entsteht Schwefelsäure, Schwefel scheidet sich aus und die Kieselsäure bleibt auch hier gelöst. Auf Alkohol und Aether wirkt das Sulfid schon in der Kälte, organische schwefelhaltige Verbindungen werden gebildet.

Als Nebenproduct erhält man graulich weisses Kieselsupersulfid bei der Bereitung von Kieselsulfochlorid (siehe dies).

Verbindungen mit Chlor.

Zu dem, schon seit längerer Zeit bekannten, der Kieselsäure entsprechenden, flüssigen, flüchtigen Kieselsäuresuperchloride ist in neuerer Zeit ein von Buff und Wöhler entdecktes Kieselchlorid gekommen, das aber nur in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden konnte.

Kieselsuperchlorid (Kieselchlorid, Siliciumsuperchlorid, Siliciumchlorid). — Formel: $SiCl_2$ (Bischlorid) oder $SiCl_4$; oder $SiCl_3$ (Terchlorid.) — In 100: Kiesel 16,47, Chlor 83,53.

Kiesel, in einem Strome trocknen Chlorgases erhitzt, verbrennt zu Superchlorid, das als verdichtbarer Dampf auftritt.

Das übliche Verfahren zur Darstellung des Superchlorids ist das Verfahren, nach welchem Borsuperchlorid bereitet wird (Seite 930); man lässt nämlich Kohle und Chlor gemeinschaftlich in hoher Temperatur auf Kieselsäure einwirken, erhitzt ein inniges Gemenge aus Kieselsäure und Kohle in einem Strome Chlorgas. Der Process ist bei Borsuperchlorid erläutert; Chlor allein ist nicht im Stande den Sauerstoff aus der Kieselsäure zu deplaciren, die Kohle unterstützt durch ihr Vereinigungsstreben zum Sauerstoff das Vereinigungsstreben des Chlors zum Kiesel; es entstehen Kohlenoxyd und Kieselsuperchlorid:

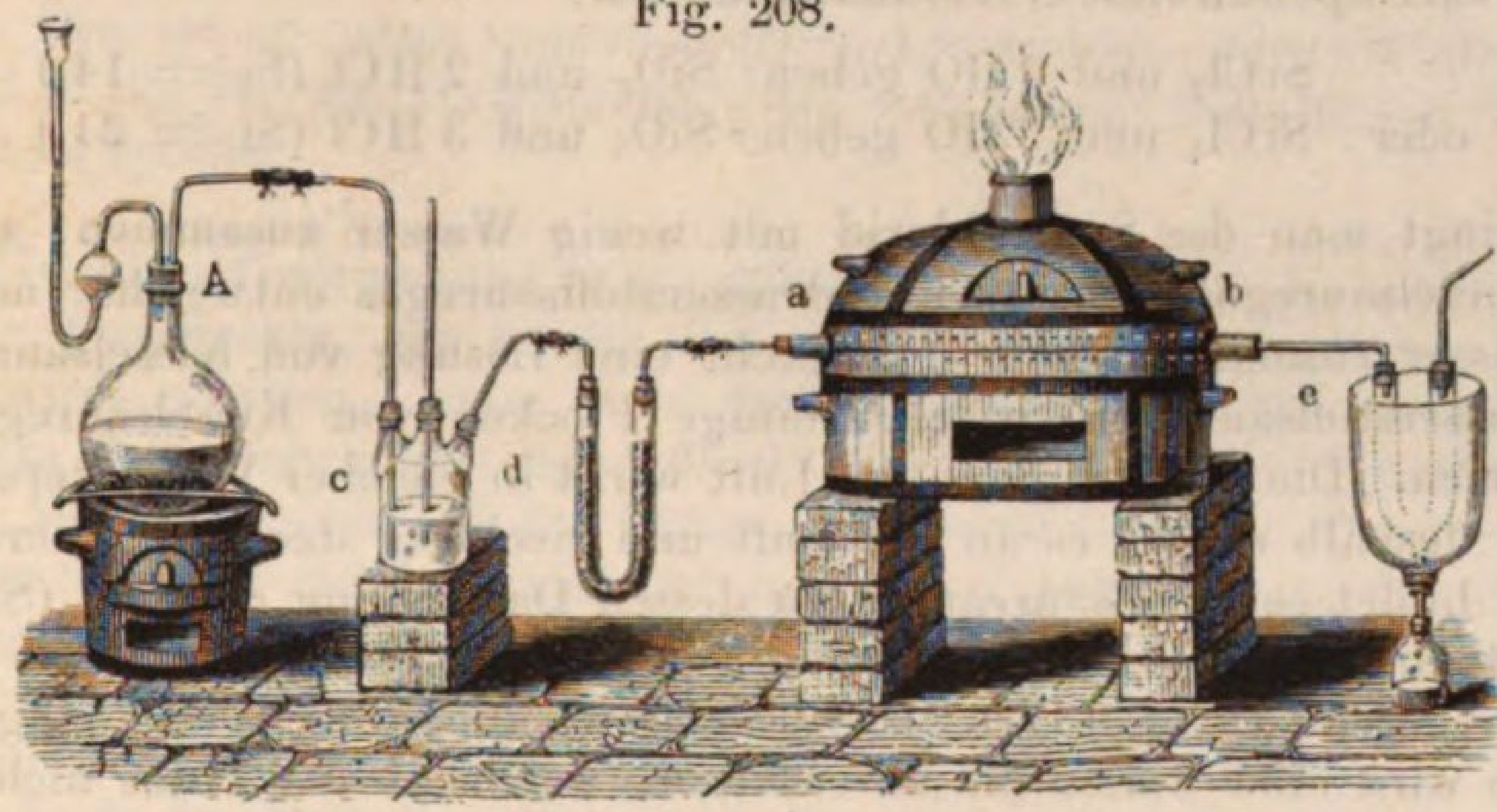
SiO_2 und 2 C und 2 Cl geben: $SiCl_2$ und 2 CO (Si = 14)
oder: SiO_3 und 3 C und 3 Cl geben: $SiCl_3$ und 3 CO (Si = 21).

Lässt man das auftretende Gemenge von Kieselsuperchloriddampf und Kohlenoxydgas durch eine erkältete U-förmige Röhre gehen, oder in eine kalte Vorlage treten, so wird in diesen der erstere verdichtet.

Die Kieselsäure, welche zur Bereitung des Kieselsuperchlorids nach diesem Verfahren dienen soll, muss die künstlich abgeschiedene, feinpulverige sein, wie man sie durch Zersetzung der kieselsauren Alkalien mit Salzsäure, Eindampfen u. s. w. gewinnt (Seite 945). Um ein möglichst inniges Gemenge der Kieselsäure mit Kohle zu erhalten, das einen gewissen Zustand von Porosität besitzt, der die Einwirkung des Chlors erleichtert, vermischt man die Kieselsäure mit dem gleichen Gewichte Kienruss, setzt dem Gemische so viel Oel hinzu, dass ein formbarer Teig entsteht, bildet aus demselben kleine Kugeln, rollt diese in Kohlenpulver und glüht sie in einem gut bedeckten Tiegel vollständig aus.

Nach dem Erkalten kommen die Kugeln in eine Porzellanröhre *ab*, welche durch einen gut ziehenden Ofen hindurch gelegt ist, wie es Fig. 208 zeigt. Das in dem Kolben *A* entwickelte Chlorgas wird zuerst durch eine Flasche *c*, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, dann

Fig. 208.



durch eine Röhre *d* geleitet, worin sich Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure benetzter Bimsstein befinden. Man beginnt das Chlor langsam zu entwickeln, sobald man die Porzellanröhre mit Kohlen umgiebt, damit der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, wenn das Gemisch aus Kieselsäure und Kohle in der Porzellanröhre die zur Zersetzung erforderliche lebhafte Glühhitze erreicht hat.

Zur Verdichtung des auftretenden Superchlorids dient eine U-förmige Röhre, welche unten, zur Ansammlung des Products ausgebuchtet, oder aber zu einer offenen Spitze ausgezogen ist, durch die das flüssige Product in ein untergestelltes Fläschchen abfliesst. Die Röhre wird mittelst eines durchbohrten Korkes in einer Glasglocke befestigt, welche zur Aufnahme von Eis oder einer Kältemischung dient (*e*).

Für die Darstellung grösserer Mengen des Präparats ersetzt man die Porzellanröhre durch eine tubulirte irdene Retorte, welche in einen gut ziehenden Windofen gelegt wird und durch deren Tubulus man, mittelst einer tief hinabreichenden, eingekitteten Porzellanröhre, das Chlorgas eintreten lässt. Den Hals der Retorte verbindet man dann zweckmässig mit einem Röhren-Kühlapparate, in welchem die Verdichtung des Superchlorids leicht erfolgt.

Das erhaltene Superchlorid ist fast immer durch aufgelöstes Chlorgas

gelb gefärbt. Um es davon zu befreien und völlig rein zu erhalten, schüttelt man es in einer trocknen Flasche mit Quecksilber, in welchem ein wenig Kalium aufgelöst sein kann, dann decantirt man es und rectificirt es aus einer völlig trocknen Retorte in eine ebenfalls völlig trockne Vorlage. Die Aufbewahrung geschieht am zweckmässigsten in zugeschmolzenen Röhren, oder, für Vorlesungsversuche, in kleinen Glaskugeln, da die Glasstöpsel der Flaschen, in denen man es aufbewahrt, ohnfehlbar wie eingekittet werden, so dass sie nicht zu lösen sind.

Das Kieselsuperchlorid ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0° C. das specif. Gewicht 1,52 besitzt und deren Siedepunkt bei 59° C. liegt. Das specif. Gewicht des Dampfes ist von Dumas zu 5,94 gefunden worden.

Mit Wasser zersetzt sich das Superchlorid geradeauf zu Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure, was beweist, das Kieselsäure und Kieselsuperchlorid correspondirende Verbindungen sind:

$$SiCl_2 \text{ und } 2\,HO \text{ geben: } SiO_2 \text{ und } 2\,HCl \quad (Si = 14.)$$
$$\text{oder: } SiCl_3 \text{ und } 3\,HO \text{ geben: } SiO_3 \text{ und } 3\,HCl \quad (Si = 21.)$$

Bringt man das Superchlorid mit wenig Wasser zusammen, so entsteht Kieselsäuregallerte und Chlorwasserstoffsäuregas entweicht, mit vielem Wasser zusammengebracht entsteht eine Lösung von Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure, in welcher einige Flocken von Kieselsäuregallerte schwimmen. Die Feuchtigkeit der Luft wirkt in gleicher Weise zersetzend darauf, deshalb raucht es an der Luft und riecht es stechend sauer. Mit Alkohol bildet es Kieselsäureäther, zu dessen Darstellung es dient (S. 954). Von Natrium und Aluminium wird es in höherer Temperatur zerlegt, Kiesel daraus abgeschieden (S. 937 u. f.). Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf dasselbe wird eine weisse Masse erhalten, welche in der Hitze nicht Zersetzung erleidet, aber durch Wasser in Kieselsäure, Salmiak und Ammoniak zerfällt.

Die Zusammensetzung des Superchlorids ist mehrfach mit grosser Genauigkeit ermittelt worden, um aus derselben die Zusammensetzung der Kieselsäure und das Atomgewicht des Kiesels zu berechnen (Seite 961).

Der Formel: $SiCl_2$ entsprechen 2 Vol. Kieselsuperchloriddampf, wenn man annimmt, dass Si = 14 = 1 Vol.; Cl = 2 Vol. nämlich:

1 Vol. Kieseldampf	1,935 [1])
4 Vol. Chlorgas	9,800
Summa	11,735

Man erkennt, dass die Zahl 11,735 das Doppelte der von Dumas für das specif. Gewicht des Dampfes gefundenen Zahl: 5,94 ist, dass diese Zahl also 2 Vol. Dampf repräsentirt. Das Atomvolumen oder Aequivalentvolumen des Dampfes ist danach 2, und es findet bei der Bildung des Chlorkieseldampfes eine Verdichtung statt in dem Verhältnisse 5 : 2, das heisst 5 Vol. der Bestandtheile geben 2 Vol. der Verbindung.

[1]) Nimmt man 1 At. Sauerstoff (8) = 1 Vol. und 1 At. Kiesel (14) = 1 Vol., so müssen die specif. Gewichte der Gase der beiden Elemente in dem Verhältnisse von 8 : 14 stehen. Da nun das specif. Gewicht des Sauerstoffgases 1,1056 ist, so hat man anzusetzen: 8 : 14 = 1,1056 : x, wo x = 1,935 wird.

Soll das Atomvolumen, oder Aequivalentvolumen, das übliche, nämlich 4 sein, das heisst sollen 4 Vol. Kieselsuperchloriddampf das Aequivalent repräsentiren, so muss die Formel für das Chlorid verdoppelt, also Si_2Cl_4 oder $SiCl_4$ geschrieben werden. Die Verdopplung ist aus diesem Grunde von vielen Chemikern wirklich vorgenommen; Si ist dann 28.

Der Formel: $SiCl_3$ entsprechen 3 Vol. Chlorkieseldampf, wenn Si = 21 = 1 Vol. nämlich:

1 Vol. Kieseldampf	2,9 [1])
6 Vol. Chlorgas	14,7
Summa	17,6

Die Zahl 17,6 ist das Dreifache der von Dumas für das specif. Gewicht des Dampfes gefundenen Zahl (5,34 . 3 = 17,82); 7 Vol. der Bestandtheile geben demnach 3 Vol. der Verbindung, es findet Verdichtung in dem Verhältnisse 7 : 3 statt; das Atomvolumen (Aequivalentvolumen) des Dampfes ist 3. Dies ist ein ganz ungewöhnliches Atomvolum, was sehr gegen die Formel $SiCl_3$ für die Verbindung, also auch gegen das Atomgewicht 21 für Kiesel spricht.

Kieselsulfosuperchlorid (Chlorschwefelkiesel). — Diese von Pierre [2]) entdeckte, aus Kiesel, Schwefel und Chlor bestehende Verbindung wird erhalten, wenn man Kieselsuperchloriddampf gemengt mit trocknem Schwefelwasserstoffgas durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet. Man verbindet mit der Röhre eine kleine tubulirte Retorte, worin sich das Superchlorid befindet und in deren Tubulus ein Gasleitungsrohr befestigt ist, zum Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoffgas. Dies Gasleitungsrohr darf nur wenig unter die Oberfläche des Superchlorids treten, damit nicht zuviel von diesem von dem Gastrome weggeführt werde. Das andere Ende der Porzellanröhre ist mit einer U-förmigen Röhre verbunden, die gut abgekühlt wird. In dieser sammelt sich eine rauchende milchichte Flüssigkeit, von stechendem, widrigem Geruche, die nach mehrtägigem Stehen klar wird und ausser pulvrigem Schwefel auch Schwefelkrystalle absetzt. Man rectificirt dieselbe; anfangs, bei 90 bis 100° C., geht die Verbindung, gemengt mit Kieselsuperchlorid über, später, bei 100° C., die reine Verbindung. Die Destillation wird unterbrochen, wenn der teigige Rückstand, von welchem unten die Rede ist, dicke weisse Dämpfe auszustossen beginnt.

Das Kieselsulfosuperchlorid ist eine farblose rauchende Flüssigkeit von 1,45 specif. Gewichte bei 15° C., welche fast genau bei 100° C., also beim Siedepunkte des Wassers siedet. Mit Wasser setzt es sich um in Salzsäure, Kieselsäure und Schwefelwasserstoff, unter Ausscheidung einer geringen Menge von Schwefel.

Aus der Analyse der Verbindung leitete Pierre die Formel: $SiSCl_2$ ab (Si = 21), nach welcher sie Kieselsuperchlorid ist, das an der Stelle von 1 Atom Chlor, 1 Atom Schwefel enthält. Die Art und Weise der Bildung lässt sich wie folgt veranschaulichen:

$SiCl_3$ und HS geben: $SiSCl_2$ und HCl.

Nach Berzelius' Ansicht von der Constitution derartiger Verbin-

1) 8 : 21 = 1,1056 : 2,9. — 2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 74.

dungen ist sie eine Verbindung von Supersulfid mit Superchlorid ($3\,SiSCl_2 = SiS_3 + 2\,SiCl_3$).

Die Formel: $SiSCl_2$ wird zu der Formel: $Si_3S_2Cl_4$, wenn $Si = 14$. Die Verbindung entsteht dann auf folgende Weise:

$$3\,SiCl_2 \text{ und } 2\,HS \text{ geben } Si_3S_2Cl_4 \text{ und } 2\,HCl.$$

Nach Pierre spricht die grössere Einfachheit der ersteren Formel zu Gunsten des höheren Atomgewichtes des Kiesels, aber wie schon Berzelius bemerkte, kann die zweite Formel zerlegt werden in: $SiS_2 + 2\,SiCl_2$ (Seite 963). Das specif. Gewicht des Dampfes der Verbindung fand Pierre zu ohngefähr 5,3.

Der Rückstand, welcher bei der Rectification der Verbindung in der Retorte bleibt (siehe oben), ist im Wesentlichen Kieselsupersulfid. Erhält man ihn längere Zeit bei 280 bis 300° C., so gehen die letzten Spuren von Chlorverbindungen weg, und erhitzt man ihn dann in Stickstoffgas, so entweicht der beigemengte Schwefel und es bleibt das Kieselsupersulfid fast vollkommen rein zurück (Seite 984).

Kieselchlorid (Kieselchlorür, Siliciumchlorid, Siliciumchlorür). — Wie schon oben gesagt (Seite 984), ist dieses chlorärmere Chlorid des Kiesels nur in Verbindung mit Chlorwasserstoff gekannt. Diese von Buff und Wöhler[1]) entdeckte Verbindung ist eine flüchtige Flüssigkeit und entsteht, wenn man krystallinischen Kiesel in einem Strome Chlorwasserstoffgas noch nicht bis zum Glühen erhitzt. Man breitet den Kiesel in einer langen Glasröhre aus, verbindet das eine Ende der Röhre mit einem Apparate, welcher trocknes Chlorwasserstoffsäuregas liefert, das andere Ende mit einer langschenkligen U-förmigen Röhre, die durch eine Kältemischung abgekühlt wird, und von welcher ein unten erweitertes Gasleitungsrohr abgeht, das in Wasser von 0° C. taucht.

Wenn die Röhre mit Chlorwasserstoffsäuregas erfüllt ist, umgiebt man sie mit glühenden Kohlen und erhitzt sie bis zum noch nicht sichtbaren Glühen. Bei höherer Temperatur wird viel Kieselsuperchlorid gebildet, es ist deshalb wichtig, die Temperatur so niedrig zu halten als zulässig. Das über den Kiesel gehende Chlorwasserstoffsäuregas wird leicht zersetzt und fortwährend gehen Blasen von Wasserstoffgas durch das vorgeschlagene Wasser, in welchem sich weisses Kieseloxydhydrat in Menge ausscheidet, herrührend von dem durch das Wasserstoffgas weggeführten Chlorwasserstoff-Kieselchlorid (Seite 975). Deshalb muss die in Wasser tauchende Röhre unten erweitert sein.

Nach beendeter Operation findet man das Chlorwasserstoff-Kieselchlorid in der U-förmigen Röhre angesammelt. Es ist meistens trübe und ist ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen. Man unterwirft es einer fractionirenden Destillation, aus der U-förmigen Röhre, indem man das eine Ende dieser Röhre mit einem Korke verschliesst, in dem andern Ende eine gebogene Glasröhre befestigt, die in eine durch Eis gekühlte, an einer Stelle verengte, daher leicht zuzuschmelzende Röhre tritt. Noch leichter ist die Rectification zu bewerkstelligen, wenn man anstatt der U-förmigen Röhre eine kleine tubulirte Retorte zur Verdichtung anwendet, deren Hals ausgezogen und abwärts gebogen ist. Die Rectification

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 94.

geschieht im Wasserbade; das Sieden begann, bei den Versuchen von Buff und Wöhler, bei 28 bis 30° C., die Temperatur stieg aber rasch auf 40 bis 43° C. und erhielt sich dabei am längsten. Was dabei überging wurde für das Hauptproduct gehalten. Zuletzt erhöhte sich der Siedepunkt bis über 60° C., einmal selbst auf 92° C.

Die so erhaltene Verbindung ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von reizendem Geruche, raucht stark an der Luft, Alles mit einem weissen Hauche beschlagend. Das specif. Gewicht wurde annähernd 1,65, der Siedepunkt annähernd 42° C. gefunden. Der Dampf ist so entzündlich wie Aetherdampf und brennt mit schwach leuchtender grünlicher Flamme. Lässt man den Dampf durch eine enge glühende Röhre gehen, so wird er zersetzt, in amorphen Kiesel, welcher das Innere der Röhre als brauner Spiegel überzieht, und in Chlorwasserstoffgas. Deshalb muss man bei der Bereitung der Verbindung Glühhitze vermeiden. Leitet man den Dampf über schmelzendes Aluminium, so wird Wasserstoff frei, es sublimirt Aluminiumchlorid und das Aluminium überzieht sich mit einer Rinde von krystallinischem Kiesel. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung augenblicklich, unter starker Erhitzung, zu Chlorwasserstoffsäure und weissem Kieseloxydhydrat (Seite 795). Alkohol und Aether absorbiren den Dampf der Verbindung ohne Ausscheidung von Kieseloxyd; es entstehen kieselhaltige organische Verbindungen.

Buff und Wöhler gaben der Verbindung die Formel: $Si_2Cl_3 + 2HCl$ ($Si = 21$), welche zu der Formel: $3(SiCl) + 2HCl$ wird, wenn $Si = 14$. Als Wöhler das durch Zersetzung der Verbindung mit Wasser resultirende Product für Leukon, für eine den organischen Verbindungen analoge Verbindung nahm, schrieb er, entsprechend, die letztere Formel: $Si_6H_4Cl_{10}$ oder $Si_3H_2Cl_5$. Er hatte ausserdem gefunden, dass Natrium nicht zersetzend auf die Verbindung bei deren Siedepunkte wirke, was das Vorkommen von Chlorwasserstoffsäure in derselben unwahrscheinlich macht. Nach Geuther stimmen die Resultate der Analysen von Buff und Wöhler besser mit der Formel: $2SiCl_2 + HCl$ ($Si = 21$), als mit der Formel: $Si_2Cl_3 + 2HCl$.

Dass das erhaltene Rohproduct ein Gemisch von verschieden flüchtigen Chlorverbindungen sein muss, wurde schon oben angedeutet; es ergiebt sich dies aus dem Steigen des Siedepunkts bei der Rectification. Nach Buff und Wöhler bildet sich bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf den Kiesel wahrscheinlich sogar eine gasförmige Verbindung, welche bei der Zersetzung durch Wasser ein kieselreicheres Oxydhydrat liefert, und namentlich scheint diese sehr flüchtige Verbindung bei der Anwendung von amorphem Kiesel zu resultiren. Geuther meint, dass diese Verbindung möglicherweise nach der Formel: $SiCl + HCl$ zusammengesetzt sei ($Si = 21$).

Der Rückstand, welcher bei einer Rectification des Rohproducts in der Retorte blieb, als sich die Temperatur auf 93° C. erhöht hatte, entzündete sich unter heftiger Explosion, als Luft in die Retorte getreten war und diese dann wiederum erhitzt wurde, bildete an der Luft stärkere Nebel, als die obige Verbindung, entzündete sich beim Erhitzen in einem Schälchen und verbrannte mit rother funkelnder Flamme, wobei sich das Porzellan mit brauner Kieselsäure belegte.

Verbindungen mit Brom und Jod.

Die dem Kieselsuperchloride und dem Chlorwasserstoff-Kieselchloride entsprechenden Bromverbindungen des Kiesels sind gekannt, auch Jodwasserstoff-Kieseljodid ist dargestellt worden, aber das Kieselsuperjodid konnte noch nicht erhalten werden.

Kieselsuperbromid (Kieselbromid, Siliciumsuperbromid, Siliciumbromid). — Formel: $SiBr_2$ (Bisbromid) oder $SiBr_4$, oder $SiBr_3$ (Terbromid). In 100: Kiesel 8,04, Brom 91,96.

Das Kieselsuperbromid entsteht auf dieselbe Weise wie das Kieselsuperchlorid und wird wie dies dargestellt. Man leitet Bromdampf über ein inniges Gemenge von Kieselsäure und Kohle, das in einer Porzellanröhre — mit welcher die, das trockne Brom enthaltende kleine Retorte in Verbindung steht — zum starken Glühen erhitzt wird und lässt den auftretenden Dampf von Kieselsuperbromid und das Kohlenoxydgas durch eine, in einer Kältemischung stehende U-förmige Röhre gehen, worin sich der erstere verdichtet. Das flüssige Product wird mit Quecksilber geschüttelt, um es vom freien Brom zu befreien, dann rectificirt (siehe Seite 985).

Das Kieselsuperbromid ist eine farblose rauchende Flüssigkeit von 2,813 specif. Gewicht bei 0° C. Es erstarrt bei — 12 bis 13° C. zu einer weissen Masse und siedet bei 153,3° C. (Pierre). Von Wasser wird es auf gleiche Weise wie das Superchlorid zerlegt, dem es auch im übrigen Verhalten ähnlich ist.

Kieselbromid (Kieselbromür, Siliciumbromid, Siliciumbromür). — Nur in Verbindung mit Bromwasserstoff gekannt; von Buff und Wöhler [1]) entdeckt. Man erhält das Bromwasserstoff-Kieselbromid mittelst Kiesel und Bromwasserstoffsäuregas wie die entsprechende Chlorverbindung (Seite 988). Aus dem flüssigen Rohproducte wird durch Schütteln mit Quecksilber das freie Brom weggenommen.

Die Verbindung ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, annähernd von 2,5 specif. Gewichte. In Wasser umgiebt sie sich sogleich mit einer Hülle von Kieseloxydhydrat, welche das Uebrige einige Zeit lang vor der Zersetzung schützt. Buff und Wöhler geben ihr die der Formel für die Chlorverbindung entsprechende Formel: $Si_2Br_3 + 2HBr$ (Si = 21) oder $3SiBr + 2HBr$ (Si = 14). Sie fanden indess etwas weniger Kiesel als diesen Formeln entspricht, wahrscheinlich in Folge eines Gehalts an Superbromid. Geuther hält die Formel: $2SiBr_2 + HBr$ für die passendere (Si = 21); sie stimmt mit dem von Buff und Wöhler gefundenen Kieselgehalte.

Kieseljodid (Kieseljodür, Siliciumjodid, Siliciumjodür). — Von Buff und Wöhler [2]) in Verbindung mit Jodwasserstoff erhalten und zwar auf dieselbe Weise, mittelst Kiesel und Jodwasserstoffsäuregas, wie die entsprechende Chlorverbindung und Bromverbindung (Seite 988). Eine Vorlage (U-förmige Röhre) ist indess nicht nöthig, weil die Verbindung

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 99. — [2]) Ebend. Bd. CIV, S. 99.

starr, wenig flüchtig ist, sich in dem kälteren Theile der etwas lang zu nehmenden Glasröhre verdichtet.

Das Jodwasserstoff-Kieseljodid ist eine dunkelrothe, spröde Masse, raucht stark an der Luft, wird dabei erst zinnoberroth, schliesslich weiss. Es ist leicht schmelzbar, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt siedet es und destillirt über. In Wasser wird es sogleich zinnoberroth, zersetzt sich mit demselben aber nur langsam. Von Schwefelkohlenstoff wird es in grosser Menge mit blutrother Farbe gelöst. Aus der durch Destillation concentrirten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in dunklrothen Krystallen aus. Aus den Analysen wurden die Formeln: $Si_2J_3 + 2HJ$ (Si = 21) oder $3SiJ + 2HJ$ abgeleitet. Geuther hält die Formel: $2SiJ_2 + HJ$ (Si = 21) für wahrscheinlicher.

Verbindung mit Fluor.

Nur die der Kieselsäure entsprechende Verbindung des Kiesels mit Fluor ist gekannt, das Kieselsuperfluorid; nach Buff und Wöhler existirt aber wahrscheinlich auch die Verbindung von Kieselfluorid mit Fluorwasserstoff.

Kieselsuperfluorid (Kieselfluorid, Fluorkiesel, Siliciumsuperfluorid, Siliciumfluorid, Fluorsilicium). — Formel: $SiFl_2$ (Bisfluorid) oder $SiFl_4$; oder $SiFl_3$ (Terfluorid). — In 100: Kiesel 27, Fluor 73.

Diese interessante gasförmige Verbindung wurde schon von Scheele beobachtet und von Pristley als eine eigenthümliche Verbindung erkannt, aber erst Gay-Lussac und Thénard ermittelten ihre Natur und Zusammensetzung.

Zur Darstellung des Kieselsuperfluoridgases wird ein Gemenge aus gleichen Theilen gepulvertem Flussspath und zerstossenem Quarz oder weissem Sand, in einem Kolben oder einer Kochflasche mit soviel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dass ein dünner Brei entsteht, mittelst eines durchbohrten Korkes in der Mündung des Gefässes ein Gasleitungsrohr befestigt und das Gefäss gelinde erwärmt. Die Entwicklung des Gases erfolgt sogleich und die Masse schwillt sehr an, weshalb das Entwicklungsgefäss nur etwa zu einem Drittheile zu füllen ist. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden, weil es vom Wasser augenblicklich zersetzt wird, und aus diesem Grunde müssen auch alle Theile des Apparats vollkommen trocken sein.

Der Process, durch welchen das Superfluorid hierbei gebildet wird, ist leicht verständlich. Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt, mit Flussspath erhitzt, bekanntlich Fluorwasserstoffsäure, indem schwefelsaurer Kalk entsteht (CaFl und HO, SO_3 geben: HFl und CaO, SO_3); trifft nun die Fluorwasserstoffsäure mit Kieselsäure (freier oder von Silicaten) zusammen, so setzt sie sich mit dieser Säure zu Wasser und Kieselsuperfluorid um, welches letztere gasförmig entweicht, während das Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten wird:

$2HFl$ und SiO_2 geben: $2HO$ und $SiFl_2$ (Si = 14)
oder: $3HFl$ und SiO_3 geben: $3HO$ und $SiFl_3$ (Si = 21).

Die glasätzende Wirkung der Flusssäure beruht wesentlich auf dieser Wechselzersetzung (Seite 807).

Das Kieselsuperfluoridgas gleicht im Allgemeinen dem Borsuperfluoridgase. Es ist farblos, bildet in feuchter Luft starke Nebel, riecht und schmeckt stechend sauer und röthet selbst stark getrocknetes Lackmuspapier. Von Faraday[1]) ist es unter einem Drucke von 9 Atmosphären durch eine Temperatur von — 106° C. zu einer farblosen, höchst beweglichen Flüssigkeit verdichtet worden, und auch Natterer condensirte es durch die Kälte, welche verdampfendes flüssiges Stickstoffoxydul hervorbringt.

Das specif. Gewicht des Gases ist von Davy 3,574, von Dumas 3,6 gefunden worden. Der Formel: $SiFl_2$ entsprechen 2 Vol. Gas, wenn Si = 14 = 1 Vol.; Fl = 2 Vol. nämlich:

1 Vol. Kieseldampf	1,935
4 Vol. Fluorgas	5,252
Summa	7,187

Man erkennt, dass die Zahl 7,18 das Doppelte des gefundenen specif. Gewichts des Fluorkieselgases ist, dass also 2 Vol. das Aequivalent repräsentiren.

Der Formel: $SiFl_3$ (Si = 21 = 1 Vol.) entsprechen 3 Vol. Gas, nämlich:

1 Vol. Kieseldampf	2,900
6 Vol. Fluorgas	7,878
Summa	10,778

Die Zahl 10,778 ist das Dreifache des gefundenen specif. Gewichts des Gases; nach der Formel: $SiFl_3$ repräsentiren 3 Vol. das Aequivalent, und muss man das auffallende Verdichtungsverhältniss 7 : 3 annehmen (siehe Kieselsuperchlorid).

Das Gas erträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wenig darauf, erhitzt man aber das Metall, so verbrennt es in dem Gase mit rothem Licht zu Fluorkalium, indem Kiesel abgeschieden wird. Glühendes Eisen entzieht ihm ebenfalls das Fluor. Alkalische Basen und Metalloxyde absorbiren das Gas, häufig unter bedeutender Wärmeentwicklung. Nach Kuhlmann verbindet es sich mit Stickstoffoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure; das Hydrat der letzteren absorbirt eine reichliche Menge davon und bildet damit eine rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser keine Kieselsäure fällt. Mit krystallisirter Borsäure giebt es eine weisse Verbindung, und mit Ammoniakgas eine weisse sublimirbare Verbindung.

Das interessanteste Verhalten des Kieselsuperfluoridgases ist das Verhalten beim Zusammentreffen mit Wasser. Wird das Gas in Wasser geleitet oder spritzt man Wasser in ein Gefäss, worin das Gas enthalten, so wird es augenblicklich zersetzt und es erfolgt Ausscheidung von Kieselsäuregallerte. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als wenn die stattfindende Zersetzung gleich wäre der, welche das Kieselsuperchlorid beim Zusammentreffen mit Wasser erleidet, dass nämlich Fluorwasserstoff-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI. S. 154.

säure und Kieselsäure gebildet würden ($SiFl_2$ und $2\,HO = SiO_2$ und $2\,HFl$; oder $SiFl_3$ und $3\,HO = SiO_3$ und $3\,HFl$), aber wenn man berücksichtigt, dass die Fluorwasserstoffsäure, im Gegentheil, Kieselsäure auflöst, indem sie sich mit derselben zu Kieselsuperfluorid und Wasser umsetzt, so leuchtet ein, dass der vorhergehende Process ein anderer sein muss, dass nicht freie Fluorwasserstoffsäure neben Kieselsäure in der Flüssigkeit vorhanden sein kann. Wie verhält sich die Sache? Es wird beim Zusammentreffen des Kieselsuperfluoridgases mit Wasser nur ein Drittheil desselben in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure zerlegt, und die so gebildete Fluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den zwei Drittheilen unzersetztem Kieselsuperfluorid zu einer Säure, welche den Namen Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflusssäure erhalten hat.

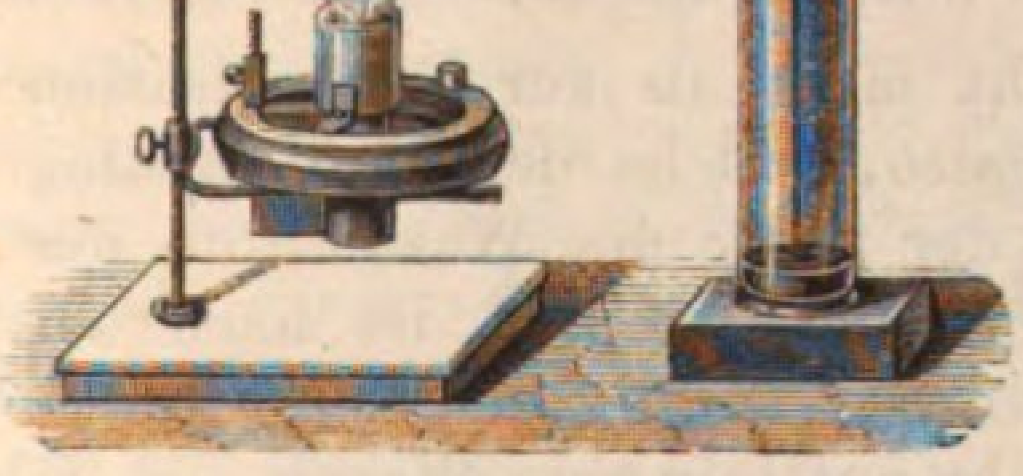
Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$3\,SiFl_2$ und $2\,HO$ geben: SiO_2 und $2\,(HFl, SiFl_2)$ ($Si = 14$)

oder: $3\,SiFl_3$ und $3\,HO$ geben: SiO_3 und $3\,HFl, 2\,SiFl_3$ ($Si = 21$).

Wenn man zur Darstellung der Kieselflusssäure das Kieselsuperfluoridgas in Wasser leiten will, so darf das Gasleitungsrohr nicht in das Wasser tauchen, denn es würde sogleich von der ausgeschiedenen Kieselsäuregallerte verstopft werden. Man muss auf den Boden des Glasgefässes, in welches das Wasser gegeben werden soll, ungefähr einen Zoll hoch Quecksilber giessen und in dieses das Gasleitungsrohr treten lassen, so dass das Gas erst durch die Quecksilberschicht gehen muss, ehe es mit dem Wasser in Berührung kommt, wie aus Fig. 209 ersichtlich ist. Jede in das Wasser tretende Gasblase überzieht sich mit einer dicken Hülle von gallertartiger Kieselsäure und steigt so an die Oberfläche, und bisweilen bilden sich Röhren von Kieselsäuregallerte, durch welche das Gas unzersetzt hindurch geht. Man muss daher die Klumpen von Kieselsäuregallerte durch Umrühren zertheilen. Ist die Flüssigkeit sehr dick geworden, so bringt man sie auf ein weisses Colatorium und trennt das Flüssige von der Kieselsäuregallerte durch Ausdrücken, Auspressen. Leitet man dann in die Flüssigkeit von Neuem Gas und wiederholt man die Trennung der Gallerte von dem Flüssigen und das Einleiten des Gases, so kann man schliesslich eine concentrirte Lösung von Kieselflusssäure erhalten.

Fig. 209.



Bringt man die Materialien zur Entwicklung des Kieselsuperfluorids in eine Retorte und legt man eine geräumige Vorlage vor, worin sich Wasser befindet, so hat man ebenfalls einen geeigneten Apparat zur Bereitung der Säure. Man muss die Vorlage häufig drehen, um die an der Oberfläche des Wassers entstehende Decke von Kieselsäuregallerte zu zerstören und die Wände der Vorlage benetzt zu halten.

Trägt man Kieselsäure in eine mässig concentrirte Flusssäure ein, so entsteht eine Lösung von Kieselflusssäure. Das durch Wechselzersetzung aus der Kieselsäure und der Flusssäure sich bildende Kieselsuperfluorid

verbindet sich nämlich mit Flusssäure. Auch dies ist ein Weg zur Darstellung der Säure.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Kieselflusssäure ist eine farblose, sehr saure Flüssigkeit, welche nicht auf Glas wirkt, also in Glasgefässen aufbewahrt werden kann. Sie lässt sich durch Verdampfen in einer Platinschale bis zu einem gewissen Grade concentriren, dann aber zerfällt sie in Kieselsuperfluorid, das Nebel bildet, und in Flusssäure. Ist die Säure so weit concentrirt, so giebt man etwas gallertartige Kieselsäure in dieselbe und filtrirt sie nach 24 Stunden von dieser. Wird das Verdampfen der Säure über die erwähnte Concentration hinaus in Glasgefässen ausgeführt, so wirkt natürlich die Flusssäure auf das Glas, das Glas wird angefressen und es entstehen Kieselfluormetalle. Verdampft man das Gemenge von Kieselflusssäure und gallertartiger Kieselsäure, wie es durch Einleiten des Kieselsuperfluorids in Wasser erhalten wird, in Glasgefässen, so bleiben diese unversehrt, weil dann die Flusssäure auf die Kieselsäure, nicht auf das Glas einwirkt; es entweicht Kieselsuperfluorid und es bleibt kein Rückstand.

Stolba[1]) hat eine Tabelle über das specif. Gewicht der Lösung der Säure bei verschiedenem Gehalte an Säure ($HFl, SiFl_2$) entworfen, von welcher ich in dem Folgenden einen Auszug gebe. Temperatur 17,5° C., Wasser von 17,5° C. = 1,000.

Procentgehalt.	Specif. Gewicht.	Procentgehalt.	Specif. Gewicht.
34	1,3162	9	1,0747
30	1,2742	8	1,0661
25	1,2235	7	1,0576
20	1,1748	6	1,0491
15	1,1281	5	1,0407
11	1,0922	4	1,0324
10	1,0834	3	1,0242

Alle Metalloxyde, welche starke Basen sind, zersetzen die Kieselflusssäure, wenn man dieselben im Ueberschusse zu der Säure giebt; es wird Kieselsäure abgeschieden und es entstehen Fluormetalle, z. B.:

$3(KaO, HO)$ und $HFl, SiFl_2$ geben: $3\,KaFl$ und SiO_2 und $4\,HO$
oder: $9(KaO, HO)$ und $3\,HFl, 2\,SiFl_3$ geben: $9\,KaFl$ und $2\,SiO_3$ und $12\,HO$.

Nimmt man aber von den Basen nicht mehr als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, so entstehen Salze, welche der Säure analog zusammengesetzt sind, welche nämlich an der Stelle des Wasserstoffs der Säure das Metall der Base enthalten. Das Kaliumsalz z. B. ist nach der Formel: $KaFl, SiFl_2$ zusammengesetzt, wenn Si = 14, nach der Formel: $3\,KaFl, 2\,SiFl_3$, wenn Si = 21. Es entsteht auf folgende Weise:

KaO, HO und $HFl, SiFl_2$ geben: $KaFl, SiFl_2$ und $2\,HO$
oder: $3\,(KaO, HO)$ und $3\,HFl, 2\,SiFl_3$ geben: $3\,KaFl, 2\,SiFl_3$ und $6\,HO$.

Man erkennt, dass sich die Kieselflusssäure wie eine Wasserstoffsäure verhält, und zwar wie Fluorwasserstoffsäure, welcher Kieselsuperchlorid anhängt. Die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) setzt sich mit der Base, in unserem Beispiele dem Kali, um zu Fluorkalium und Wasser, und dass der Fluorwasserstoffsäure anhängende Kieselsuperchlorid, hängt sich auch

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XC, S. 193.

dem Fluorkalium an. Man betrachtet deshalb die Kieselflusssäure als eine mit Kieselsuperfluorid gepaarte Flusssäure; sie erhält die Formel: $HFl^\frown SiFl_2$ oder $3\,HFl^\frown 2\,SiFl_3$. Die Salze, welche sie bildet, werden Kieselfluormetalle oder Fluorkieselmetalle genannt, sind dann Fluormetalle, gepaart mit Kieselsuperfluorid. Das Kaliumsalz ist z. B. $KaFl_2^\frown SiFl$ oder $3\,KaFl_2^\frown SiFl_3$; es heisst Kieselfluorkalium oder Fluorkieselkalium.

Fasst man die Formeln ins Auge, welche die Kieselflusssäure und die Kieselfluormetalle erhalten, je nachdem Si = 14 oder Si = 21 genommen wird, so zeigt sich, dass dieselben für Si = 14 ausserordentlich einfach, für Si = 21 nicht einfach und sehr auffallend sind. Die Säure und ihre Salze werden deshalb als Stütze der Ansicht betrachtet, dass Si = 14 sei.

Eine eigenthümliche, beachtenswerthe Ansicht über die Constitution der Kieselflusssäure und der Kieselfluormetalle hat Clarke ausgesprochen. Man kann sich nach ihm alles Fluor der Kieselflusssäure mit dem Kiesel zu einem zusammengesetzten Halogene (Salzbilder) vereinigt denken. Die Formel: $HFl, SiFl_2$ wird dann zu $H(SiFl_3)$, die Formel für das Kaliumsalz wird: $Ka(SiFl_3)$. Nennt man das Halogen Silicofluor, so erhält die Säure den Namen Silicofluorwasserstoffsäure, das Kaliumsalz den Namen Silicofluorkalium.

Theilt man die Fluoride, wie die Sauerstoffverbindungen, in Säuren und Basen, oder negative und positive, betrachtet man dann das Kieselsuperchlorid als Säure (Fluosäure), Fluorkalium u. s. w. als Base (Fluobase), so wird das Kieselfluorkalium Kieselfluosilicat, das heisst ein Silicat, in welchem der Sauerstoff durch Fluor vertreten ist. Mit dieser Ansicht stimmt wesentlich überein, dass man unsere Verbindungen für Doppelfluoride nimmt, für Verbindungen des Kieselsuperfluorids mit anderen Fluoriden.

Die Kieselfluormetalle sind meist in Wasser löslich, und krystallisirbar und solche werden direct aus der Säure und Base oder deren Kohlensäure-Salze dargestellt. Aber einige Kieselfluormetalle sind so wenig löslich, dass sie durch Wechselzersetzung als Niederschläge erhalten werden. Zu den Metallen, welche wenig lösliche Kieselfluormetalle geben, gehören auffallender Weise gerade die Metalle, welche mit fast allen anderen Säuren lösliche Salze bilden, nämlich die Alkalimetalle. Kieselfluorkalium ist so wenig löslich, dass durch Kieselflusssäure in den Lösungen der Kaliumsalze ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag von Kieselfluorkalium ist durchscheinend, anfangs in der Flüssigkeit kaum wahrzunehmen, macht diese nur irisirend; er lagert sich aber bald durchscheinend ab, und getrocknet giebt er ein weisses Pulver. Kieselfluornatrium und Kieselfluorlithium sind ebenfalls nicht leicht löslich. Sehr wenig löslich ist auch Kieselfluorbarium (es scheidet sich als weisser krystallinischer Niederschlag aus), während Kieselfluorstrontium sehr löslich ist.

Der Chemiker benutzt die Kieselflusssäure, um aus den Kaliumsalzen mancher Säuren das Kalium zu fällen, behufs der Bereitung einer Lösung dieser Säuren (Seite 585), ferner als Unterscheidungsmittel der Barium- und Strontium-Salze, seltener als Erkennungsmittel der Kaliumsalze. Man hat die Säure auch für die Technik empfohlen, um Alkali aus Lösungen zu entfernen, z. B. aus Rübenmelasse.

Zur Erkennung der Kieselfluormetalle dient, dass sie durch alkalische Basen unter Abscheidung von Kieselsäure, eventuell auch der Basen, zersetzt werden, dass sie beim Erhitzen Kieselsuperfluorid ausgeben mit Zurücklassung von Fluormetallen, dass sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure Kieselsuperfluorid und Fluorwasserstoffsäure liefern, mit Zurücklassung von Schwefelsäure-Salzen. Die Fluorwasserstoffsäure ist durch ihre Wirkung auf Glas zu erkennen (man braucht nur etwas von den Salzen in einen Tropfen Schwefelsäure zu geben, der sich auf einer Glasplatte befindet), das Kieselsuperfluorid dadurch, dass es in Wasser eine Ausscheidung von Kieselsäuregallerte veranlasst. Zur quantitativen Bestimmung des Metalls in den Kieselfluormetallen pflegen diese durch Schwefelsäure zersetzt zu werden [1]).

Verbindung mit Stickstoff.

Ueber die Verbindung des Kiesels mit Stickstoff liegen bis jetzt nur einige vorläufige Angaben vor. Der Kiesel verbindet sich in sehr hoher Temperatur direct mit Stickstoff, wie das Bor. Deville und Wöhler [2]) gaben krystallisirten Kiesel in einen kleinen hessischen Tiegel, stellten diesen, bedeckt, in einen grösseren Tiegel, füllten den Zwischenraum mit Kohlenpulver, um der, die Tiegelwand durchdringenden Feuerluft den Sauerstoff zu entziehen und setzten den verkitteten Tiegel länger als eine Stunde dem heftigsten Cokesfeuer aus. Nach dem Erkalten fand sich der Kiesel grösstentheils in eine lockere, bläuliche Masse verwandelt, die mit einer fasrigen, zusammenhängenden, weissen, an der Oberfläche dunkeln, leicht ablösbaren Schicht bedeckt war. Unter dem Mikroskope zeigte sich diese Schicht als bestehend aus zahllosen dunkel-tombackfarbenen Krystallen, welche auf Warzen einer fein krystallisirten Substanz aufsassen. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelte sowohl diese Schicht als auch die bläuliche Masse reichlich Ammoniak, die letztere namentlich, nachdem sie, zur Entfernung des freien Kiesels, in Chlorgas geglüht war.

Nach einer früheren Angabe von Deville und Wöhler [3]) lässt sich Stickstoffkiesel aus den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen des Kiesels erhalten und ist, so dargestellt, weiss, amorph, in den höchsten Hitzgraden unschmelzbar und unveränderlich, selbst beim Glühen an der Luft nicht oxydirbar. Säuren und Alkalilösungen wirken nicht darauf, nur Flusssäure verwandelt ihn allmälig in Kieselfluorammonium. Mit schmelzendem Kalihydrat giebt er viel Ammoniak und es entsteht kieselsaures Kali. Mit rothem Bleioxyd erhitzt, veranlasst er unter Feuererscheinung und Bildung von salpetriger Säure die Reduction des Bleies. Mit kohlensaurem Kali geschmolzen giebt er kieselsaures und cyansaures Kali; er reducirt also, wie Stickstoffbor, den Kohlenstoff aus der Kohlensäure (Seite 936). Ist der Stickstoffkiesel im Ueberschusse gegen das kohlensaure Alkali vorhanden, so wird zugleich Cyankalium gebildet.

[1]) Ueber maassanalytische Bestimmung der Kieselflusssäure und Kieselfluormetalle siehe Stolba: Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LXXXIX, S. 129. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 248. — [3]) Ebend. Bd. CIV, S. 256.

Kohlenstoff.

Carboneum. — Zeichen: C. — Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalent: 6 oder 75, oder aber 12 (Ꞓ).

Es war Lavoisier, welcher ums Jahr 1780 zuerst vom Kohlenstoff als einem chemischen Elemente redete; er zuerst sprach nämlich damals aus, dass die Luftart (das Gas), welche man bis dahin fixe Luft, Luftsäure, Kreidesäure nannte, die Verbindung des Sauerstoffs mit einem eigenthümlichen Elemente sei, dem er den Namen *carbone* gab, dass diese Luftart *acide carbonique* sei. Der deutsche Name für das Element wurde Kohlenstoff, der Name für die luftförmige Säure also Kohlenstoffsäure oder Kohlensäure. Die Namen *carbone* und Kohlenstoff sind von *carbo* und Kohle abgeleitet; Lavoisier hatte erkannt, dass das Element einen wesentlichen Bestandtheil der Kohle ausmacht.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur im freien Zustande vor. Zwei im Aeussern ganz verschiedene Körper, nämlich der werthvollste Edelstein, der Diamant, und das bleigraue weiche Mineral, welches die Masse zu den Bleistiften bildet, der Graphit, sind beide das Element Kohlenstoff in krystallisirtem Zustande.

Weit häufiger aber als frei, findet sich der Kohlenstoff in chemischer Verbindung. Seine gasförmige Verbindung mit Sauerstoff, die Kohlensäure, macht einen wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre aus, entströmt hier und da in grosser Menge dem Innern der Erde und ist, aufgelöst, in jedem Wasser enthalten.

Salze der Kohlensäure sind ebenfalls ausserordentlich verbreitet und oft zu grossen Massen angehäuft; so bildet namentlich der kohlensaure Kalk ganze Gebirge und in der oberen pflanzentragenden Erdschicht fehlt kohlensaurer Kalk nie.

Alle organischen Verbindungen, alle Pflanzenstoffe und Thierstoffe sind Kohlenstoff-Verbindungen; es giebt keine einzige organische Substanz, die nicht Kohlenstoff als Bestandtheil enthält. Der Kohlenstoff ist also die Bedingung des Pflanzenlebens und Thierlebens; die Pflanzen entnehmen ihren Bedarf an Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Atmosphäre, der thierische Organismus bezieht ihn aus den vegetabilischen Nahrungsmitteln (Seite 364 u. ff.).

Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, sind Umwandlungsproducte von Pflanzen, sind kohlenstoffhaltige Substanzen und manche Steinkohlen, die Anthrazite, bestehen fast nur aus Kohlenstoff.

Es ist noch nicht gelungen, den Kohlenstoff aus Verbindungen in dem Zustande abzuscheiden, in welchem derselbe in der Natur als Diamant sich findet, wohl aber in dem Zustande, in welchem er als Graphit vorkommt. Der aus gasförmigen oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen, durch Wegnahme von Wasserstoff, oder in höherer Temperatur, sich ausscheidende Russ, ist höchst fein zertheilter amorpher Kohlenstoff, nachdem man andere, gleichzeitig entstehende Zersetzungsproducte entfernt hat. Die bekannte, durch Einwirkung von Hitze auf organische Substanzen resultirende Kohle ist, je nach der Bereitung, bald ebenfalls wesentlich Kohlenstoff, bald enthält sie erhebliche Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und resp. Stickstoff. Der Kohle aus Pflanzensubstanzen, so aus Holz, und aus Thiersubstanzen, so aus Fleisch und Knochen, sind ausserdem anorganische Verbindungen beigemengt, die Aschenbestandtheile jener. In der Knochenkohle beträgt z. B. der Gehalt an Aschenbestandtheilen gegen 90 Procent.

Wie man aus dem Vorstehenden ersieht, tritt der freie Kohlenstoff sehr verschiedenartig auf. Diamant und Graphit, beide krystallisirter Kohlenstoff, haben so wenig Aehnlichkeit mit einander, dass nur gleiches chemisches Verhalten sie als dasselbe Element erkennen lässt, und wiederum verschieden von beiden erscheint der amorphe Kohlenstoff. Die Krystallform des Diamants und Graphits ist nicht dieselbe, der Diamant ist regulär krystallisirt, der Graphit sechsgliedrig (3- und 1axig); der Kohlenstoff ist also dimorph.

Man unterscheidet daher drei Arten von Kohlenstoff, nämlich Diamant-Kohlenstoff, Graphit-Kohlenstoff und amorphen Kohlenstoff und pflegt dieselben als drei allotropische Zustände, Modificationen, des Kohlenstoffs zu betrachten, welche man früher Alpha-, Beta- und Gamma-Kohlenstoff nannte. Drei gleiche Zustände kommen auch beim Bor vor (Seite 918) und ähnliche beim Kiesel (Seite 937). Wie gross die Verschiedenheit des Kohlenstoffs in den beiden krystallisirten Arten ist, geht daraus hervor, dass der Diamant ein Nichtleiter der Elektricität ist, der Graphit ein guter Leiter der Elektricität. Diese beiden Arten des Kohlenstoffs lassen sich mit dem gewöhnlichen farblosen, leicht entzündlichen Phosphor und dem dunkeln, nicht leicht entzündlichen Phosphor Hittorf's vergleichen, und nennt man den ersteren Phosphor nichtmetallischen Phosphor, den anderen metallischen Phosphor, so kann man den Diamant nichtmetallischen Kohlenstoff, den Graphit metallischen Kohlenstoff nennen (Seite 827).

In dem Folgenden soll nun der Kohlenstoff in den verschiedenen Zuständen näher betrachtet werden.

Diamant (Demant). — Der Diamant findet sich in einem älteren Alluvium in Indien, auf Borneo, in Sibirien und in Brasilien. Letzteres Land liefert jetzt die meisten Diamanten des Handels; sie werden besonders über Bahia ausgeführt. Das diamantführende Alluvium ist ein durch Zertrümmerung älterer Gebirge entstandener eisenschüssiger Sand und Grand. Das Vorkommen des Diamants in diesem Sande ist ein äusserst spärliches; grosse Massen desselben müssen verwaschen, geschlämmt und durchsucht werden, um die Diamanten zu erhalten. Häufig sind die Diamanten mit einer erdigen Kruste überzogen und bisweilen sind sie in Massen jüngerer Bildung eingeschlossen, welche aus dem zusammengekitteten Alluvium be-

stehen. In Brasilien hat man Diamanten in einem quarzreichen, biegsamen, zerreiblichen Glimmerschiefer (Itacolumit) eingebettet gefunden und daraus geschlossen, dass dieses das Muttergestein des Diamants sei, das Gestein, in welchem er entstanden. Sehr wahrscheinlich ist aber dieser Glimmerschiefer eine secundäre Bildung; ob nun die Diamanten in denselben aus dem Gebirge gekommen sind, aus deren Trümmern er gebildet wurde, oder auf andere Weise, ist nicht zu sagen. Es mag bemerkt werden, dass auch in dem diamantführenden Sande Mineralien vorkommen, die nur im ältesten Gebirge angetroffen werden, z. B. Zircon, Korund, Topas.

Die Diamanten sind meistens farblos, aber es giebt auch gefärbte. Die gewöhnlichsten Farben sind die gelbe und braune, seltener sind schwarze, blaue, grüne, rosenrothe Diamanten.

Die Grundform des Diamants ist ein regelmässiges Octaëder, aber in dieser kommt er nur selten vor, gewöhnlich in abgeleiteten Formen. Häufig sind Rhombendodekaëder und Hexakisoctaëder [1]) und zwar oft mit gekrümmten Flächen. Die Krystalle lassen sich nach der Richtung der Octaëderflächen spalten.

Der Diamant besitzt den höchsten Glanz (Diamantglanz) und eine sehr stark lichtbrechende Kraft, in Folge der er das bekannte schöne Farbenspiel zeigt, um so schöner, je vollkommener farblos durchsichtig er ist. Man pflegt die Durchsichtigkeit das Wasser, das Farbenspiel das Feuer zu nennen.

Das specif. Gewicht des Diamants ist 3,5 bis 3,55; seine specif. Wärme nach Regnault 0,1469. Er leitet die Elektricität nicht, leitet die Wärme schlecht.

Der Diamant ist der härteste aller Körper, ritzt alle Körper, wird von keinem geritzt (Bor ausgenommen, das ihm in der Härte gleichsteht S. 921), wird nicht von der härtesten Feile angegriffen. Sein Name ist von ἀδάμας, unbezwingbar, abgeleitet. Wie es gewöhnlich bei natürlichen Krystallen der Fall ist, haben auch die natürlichen Flächen des Diamants eine grössere Härte, als die durch Spalten oder Schleifen erhaltenen künstlichen Flächen.

Bei der so bedeutenden Härte hat aber der Diamant keine grosse Festigkeit; er ist vielmehr ziemlich spröde, so dass er ohne Schwierigkeit zerschlagen und im Stahlmörser zerstossen werden kann.

Da der Diamant von keinem anderen der zum Schleifen [2]) der Edelsteine dienenden Körper geritzt wird, und da das ihn ritzende Bor jetzt jedenfalls noch theurer ist als Diamantpulver, auch wahrscheinlich doch nicht so gut wirkt, als dies, so wird er mit seinem eigenen Pulver geschliffen [3]). Man bereitet das Pulver im Stahlmörser aus den sonst nicht verwendbaren Diamanten und den Abfällen vom Spalten. Vor dem Schleifen wird nämlich häufig den Diamanten durch Spalten mit einem Stahlmeissel eine regelmässigere Gestalt gegeben. Das Schleifen und Poliren geschieht auf

[1]) Auf den Octaëderflächen befindet sich eine von 6 dreiseitigen Flächen gebildete Pyramide; die Krystalle haben also 48 Flächen und da die Pyramide sehr flach ist, erscheinen sie fast rund.

[2]) Im gewöhnlichen Leben redet man nicht vom Schleifen, sondern vom Schneiden der Edelsteine, man sagt nicht ein geschliffener, sondern ein geschnittener Stein. Daher Steinschneider.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 349 und 353.

einer Scheibe von weichem Stahl, welche sich horizontal mit grosser Geschwindigkeit um ihre Axe dreht und auf welche man das Diamantpulver mit etwas Olivenöl bringt, anfangs das gröbere, zum Schleifen, Facettiren, schliesslich das feinste, zum Poliren [1]). Die Diamanten werden, eingekittet in einen Halter, an die Scheibe gedrückt. Die grossartigsten Schleifereien befinden sich in Amsterdam [2]).

Die Gestalt, welche den Diamanten durch Schleifen gegeben wird, ist nach der ursprünglichen Gestalt derselben und je nach der Art der Verwendung als Schmuckstein sehr verschieden. Die geschätzteste Form ist die Brillantform. Der Brillant hat auf der oberen Seite eine Fläche, Tafel genannt, welche von dreiseitigen und rhombischen Flächen so umgeben ist, dass dieser obere Theil eine stark abgestutzte Pyramide darstellt. Die untere Seite ist eine doppelt so hohe, ebenfalls facettirte Pyramide, die weit weniger abgestutzt ist, nämlich in eine Fläche endet, welche nur $1/_5$ der Grösse der Tafel hat und *culasse* heisst. Der Brillant wird stets *a jour* gefasst, das ist, oben und unten frei, so dass er also nur in der Mitte von der Fassung gehalten wird. Die Rosetten sind unten flach, zeigen dann einen pyramidal zugehenden Kreis von Facetten, auf welchem eine flache sechsflächige Pyramide steht.

Das Gewicht, nach welchem der Diamant als Edelstein verkauft wird, ist das Karat, etwa 0,205 Grm. (205 Milligramm). Der Preis sowohl der rohen als auch der geschliffenen Diamanten steigt aber in einem weit grösseren Verhältnisse, als in welchem ihr Gewicht grösser ist. Man multiplicirt im Allgemeinen das Quadrat ihres Gewichts mit dem Preise eines Karats, wobei begreiflich der Preis eines Karats, je nach der Beschaffenheit des Diamants, verschieden ist. Kostet also ein Karat des geschliffenen Diamants von reinstem Wasser 250 Francs, so kostet ein Diamant von gleicher Qualität, der 10 Karat wiegt, $10^2 . 250 = 10 . 10 . 250 =$ 100mal 250 Francs, also 25000 Francs; ein Diamant von 3 Karat kostet 9mal 250 Francs, also 2250 Francs. Grössere Diamanten werden indessen noch weit theurer bezahlt, als nach diesem Verhältnisse.

Wegen ihrer Grösse berühmte Diamanten sind der des Raja von Matun auf Borneo, welcher mehr als 300 Karat, also etwa 62 Grammen wiegt, der des russischen Kaisers, von 193 Karat, der des österreichischen Kaisers, von 139 Karat, der der Krone von Frankreich, *Regent* genannt, 136 Karat wiegend und durch vollkommene Klarheit und schöne Form ausgezeichnet. Er wog vor dem Schnitte 410 Karat, wurde vom Herzoge von Orleans, als Regent, von dem Engländer Pitt für $2^1/_2$ Millionen Francs gekauft, ist im Jahre 1848 im Inventar der Krone mit 8 Millionen eingetragen. Sehr bekannt wurde der im Jahre 1851 auf der Ausstellung zu London ausgestellte Koh-i-noor (Lichtberg). Er wog 186 Karat, hatte aber eine sehr schlechte Form. Er ist seitdem umgeschliffen worden (in Amsterdam von Coster) und dadurch in einen ausgezeichnet schönen Diamant von 163 Karat verwandelt. Alle vorstehend aufgeführten Diamanten

[1]) Ich habe immer gehört, dass man das Diamantpulver Diamantbord nenne; in Fremy und Pelouze lese ich, dass man Bord die krystallinischen aus einem Aggregate kleiner Krystalle bestehenden, nicht zu schleifenden Diamante nenne, das Pulver: *égrisée*.

[2]) Ueber die holländische Diamanten-Industrie. Polyt. Centralblatt 1860. Lieferung VII.

sind indischen Ursprungs; Brasilien hat bis jetzt nur zwei Diamanten von bedeutender Grösse geliefert, der eine ist im Besitz der Krone von Portugal und wiegt 95 Karat; er ist noch roh; der zweite, erst im Jahre 1853 gefundene, gehört dem Juwelier Halphen in Paris und wog roh 254 Karat, jetzt geschliffen 125 Karat. Er wird auf 7 Millionen Francs geschätzt [1]).

Der Diamant ist bei Ausschluss der Luft, oder in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch auf ihn wirken kann, in der höchsten Temperatur unserer Ofenfeuer vollkommen unzerstörbar. Er kann in einem bedeckten Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt werden, ohne dass er eine Veränderung erleidet. Wird er zwischen die in Kohlenspitzen endenden Pole einer äusserst kräftigen galvanischen Batterie gebracht, so glüht er mit einem Lichte, das die Augen nicht zu ertragen im Stande sind, er bläht sich auf, zertheilt sich und zeigt sich nach dem Erkalten in eine metallglänzende graue Masse umgewandelt, welche den Coaks aus fetten Steinkohlen gleicht [2]). Aus diesem Verhalten hat man den Schluss gezogen, dass die Diamanten nicht in sehr hoher Temperatur entstanden sein können. Dagegen ist zu bemerken, dass auch Granit nicht unverändert bleibt, wenn man ihn einer hohen Temperatur aussetzt, ohngeachtet er doch in einer hohen Temperatur entstanden ist, dass also die Verhältnisse, unter denen er sich bildete sehr verschieden waren von den Verhältnissen, unter welchen wir ihn jetzt in Tiegeln glühen und schmelzen (II. 2, S. 9).

Wird der Diamant an der Luft erhitzt, so fängt er ohngefähr beim Schmelzpunkte des Silbers an zu verbrennen; es zeigt sich kohlenähnliche Substanz auf seiner Oberfläche und er verwandelt sich in Kohlensäuregas. Bringt man ihn glühend in Sauerstoffgas, so fährt er darin von selbst fort zu brennen. Man befestigt ihn zu diesem Versuche, mit etwas Gyps, auf einem Stücke eines Thonpfeifenrohrs, steckt dies auf einen unten aufgebogenen Draht, erhitzt ihn durch das Sauerstoffgasgebläse (Seite 135) und bringt ihn möglichst schnell in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Er verschwindet und die entstandene Kohlensäure lässt sich durch Kalkwasser und Lackmustinctur nachweisen (Mitscherlich). Erhitzt man Diamantpulver auf einem Platinbleche durch die Spirituslampe mittelst des Löthrohrs, so verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung. Ebenso verbrennt das Pulver sehr leicht, wenn es in einem Platinnachen, in einer Glasröhre, in einem Strom Sauerstoffgas hinreichend stark erhitzt wird. Nicht unbeträchtliche Mengen sind von Chemikern auf diese Weise verbrannt worden, um die Menge der Kohlensäure zu ermitteln, welche der Diamant bei der Verbrennung liefert, und daraus das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu berechnen (siehe später).

Schon Newton schloss aus der stark lichtbrechenden Kraft des Diamants, dass derselbe ein brennbarer Körper sei. Durch die Akademie zu Florenz wurde im Jahr 1694 zuerst nachgewiesen, dass der Diamant im Brennpunkte grosser Brennspiegel verschwindet, dass er also anderer Na-

[1]) Sehr instructiv sind die treuen Nachbildungen der grossen Diamanten in *pierre de Stras* (Bleiglas). Man kauft sie in Paris. Auf dem Boulevart des Italiens, giebt es, oder gab es, eine Handlung, wo man sie haben konnte, ich habe dort ein Modell des Regent für einen Napoleon gekauft.

[2]) Jacquelain, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 256; auch Gassiot, Pharm. Centralblatt 1850. S. 893.

tur sei, als die anderen Edelsteine. Gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts verbrannten Macquer und Lavoisier Diamanten, und der Letztere zeigte, dass bei der Verbrennung Kohlensäure gebildet werde, dass er also Kohlenstoff enthalte. Als reiner Kohlenstoff erkannte ihn H. Davy.

Auch durch oxydirende Verbindungen wird der Diamant leicht in Kohlensäure verwandelt. Schmilzt man ihn mit Salpeter, so entsteht kohlensaures Kali; die Salpetersäure oxydirt ihn zu Kohlensäure und diese wird von dem Kali gebunden. Ein Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit $^1/_5$ ihres Volumens Wasser verdünnt ist, verwandelt den höchst fein gepulverten Diamant ebenfalls, aber sehr langsam, in Kohlensäure, wenn dieser damit erhitzt wird (Gebrüder Rogers[1]). Dies sind leichte Mittel, um darzuthun, dass der Diamant Kohlenstoff ist.

Bei der Verbrennung des Diamants bleibt eine geringe Menge Asche zurück, welche aus einer röthlichen Substanz besteht, deren Theile bisweilen eine glänzende Oberfläche zeigen, so als ob sie bereits gebildet in den Rissen des verbrannten Diamants eingeschlossen gewesen wären (Erdmann und Marchand[2]). Petzholdt, welcher in dieser Asche Kieselsäure und Spuren von Eisen nachwies, fand mittelst des Mikroskopes, dass sie aus kleinen Schuppen, Blättern und Splittern bestand und dass nicht selten ein feines schwarzes oder dunkelbraunes Netzwerk zu erkennen war, welches sechsseitige, bisweilen mehrfach übereinander liegende Maschen zeigte, genau wie man es bei der mikroskopischen Untersuchung des Pflanzenparenchyms zu sehen gewohnt war[3]). Dies hat zu der Ansicht geführt, dass der Diamant durch langsame Zersetzung von Pflanzenstoffen entstanden sei. Nachdem der Diamant als reiner krystallisirter Kohlenstoff erkannt worden war, wurden, was nicht auffallen kann, zahlreiche Versuche angestellt, denselben künstlich darzustellen. Sie haben bislang stets ein negatives Resultat ergeben.

Die Verwendung des Diamants als Schmuckstein ist bekannt, nicht minder dass er zum Ritzen und Schneiden von Glas dient. Zum Glasschneiden sind nur kleine, nicht geschliffene Krystalle oder Krystallstücken brauchbar, deren Kanten von zwei gekrümmten Flächen (wie die Kante einer biconvexen Linse) gebildet sind. Eine von zwei ebenen Flächen gebildete Kante ritzt nur Glas, während eine von gekrümmten Flächen gebildete Kante, eine Spalte von geringer Tiefe erzeugt, und eine solche Kante ist es eben, welche man im Glaserdiamante zum Schneiden des Glases benutzt. Zieht man mit dem Glaserdiamante, mit Hülfe eines Lineals, eine Linie auf eine Glastafel, so bricht das Glas, weil es eingeschnitten ist, sehr leicht dieser Linie entlang. Der Chemiker gebraucht kleine gefasste Diamantsplitter, um auf Glas zu schreiben, und ausserdem wird der Diamant zum Abdrehen sehr harter Körper, z. B. Walzen von Papier, verwendet.

Graphit. — Dieses unter dem Namen Reissblei und Wasserblei bekanntere Mineral, kommt in dem ältesten Gebirge (Granit, Gneis, Thonschiefer) in Gängen oder Lagern vor, in abgerundeten Massen, oder schieferig, oder säulenförmig gesondert. Es ist eisengrau, glänzend, sehr weich,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L. S. 411. — [2]) Ebend. Bd. XXII, S. 168. — [3]) Ebend. Bd. XXIII, S. 467.

stark abfärbend, lässt sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlen und besteht aus äusserst zarten Plättchen. Bisweilen tritt es in grösseren Platten auf, in sechsseitigen Tafeln. Aeltere bekannte Fundorte des Graphits sind bei Passau in Bayern und Borrowdale und Keswik in England (Cumberland); in neuerer Zeit ist es in bedeutender Menge auf Ceylon und im südlichen Sibirien angetroffen worden, was für die Graphit-Industrie von Wichtigkeit, da die englischen Gruben ziemlich erschöpft sind. Auch Spanien liefert Graphit.

Der Graphit von den verschiedenen Fundorten hinterlässt beim Verbrennen eine erdige Asche, deren Menge etwa 5 Proc. beträgt, bisweilen aber geringer, bisweilen viel bedeutender ist. Die Asche der reineren Sorten besteht wesentlich aus Kieselsäure und Eisenoxyd.

Die Natur des Graphits ist erst in neuerer Zeit erkannt worden. In älterer Zeit wurde er für bleihaltig genommen, daher die Namen Reissblei, *Plumbago*, auch mit Molybdänglanz (Wasserblei) verwechselt. Scheele unterschied ihn 1779 von letzterem, wies nach, dass er eine mineralische Kohle sein müsse. Später galt er für eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen [1]), weil er, wie man glaubte, beim Verbrennen stets Eisenoxyd hinterlasse, bis Karsten zeigte, dass das Eisen ganz aus demselben entfernt werden kann und gefunden wurde, dass der Graphit von Barreros in Brasilien nur Spuren von Eisen enthält. Auch die Asche des ceylonischen Graphits besteht wesentlich nur aus Kieselsäure.

Zur Reinigung des Graphits von den fremdartigen Beimengungen sind mehrere Vorschriften gegeben. Man schmilzt den gepulverten Graphit mit Kalihydrat oder einem Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, laugt die Schmelze mit Wasser aus, zur Entfernung des kieselsauren Alkalis, und digerirt den Rückstand mit starker Salzsäure zur Beseitigung vorhandener Basen. Wenn erforderlich, werden die Operationen wiederholt [2]). Brodie [3]) erhielt durch Kochen mit Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat Graphit, welcher beim Verbrennen einen fast unwägbaren Rückstand hinterliess, dessen Kohlenstoffgehalt nämlich 99,96 Proc. betrug, und Gottschalk [4]) konnte Graphit, welcher 11 Proc. Asche hinterliess, durch dreimaliges Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali, Auskochen mit Wasser und Salzsäure, aschenfrei darstellen.

Es ist schon oben gesagt worden, dass Graphit auch künstlich dargestellt werden kann. Er entsteht beim Ausschmelzen des Eisens aus den Erzen in den Hohöfen. Kommt nämlich Eisen mit Kohle in hoher Temperatur zusammen, so verbindet es sich mit Kohlenstoff zu geschmolzenem kohlenstoffhaltigen Eisen, aus welchem unter Umständen Graphit in breiten, glänzenden, sehr dünnen Platten auskrystallisirt (Hohofen-Graphit). Behandelt man graues Roheisen (graues Gusseisen) mit Salzsäure, oder einem Gemenge von dieser und Salpetersäure, so bleibt ebenfalls Graphit

[1]) Noch als ich Chemie studirte wurde der Graphit beim Eisen aufgeführt und abgehandelt.

[2]) Ich finde mehrfach angegeben, dass der Graphit erst mit Säuren zu behandeln, dann mit Alkali zu schmelzen sei, was ich nicht für zweckmässig halten kann. Selbst einer vorläufigen Behandlung mit Säuren würde ich nach dem Schmelzen mit Alkali die nochmalige Digestion mit Säuren folgen lassen. Behandlung in Chlorgas scheint mir überflüssig. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 7. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 326.

in zarten Plättchen zurück, die sich von der beigemengten Kieselsäure u. s. w. auf vorhin beschriebene Weise reinigen lassen.

Die äusseren Eigenschaften des Graphits sind schon angegeben worden. Er besitzt Metallglanz, weil er vollkommen undurchsichtig ist, lässt sich sehr weich anfühlen. Das specif. Gewicht in vollkommen reinem Zustande wurde von Brodie 2,25 bis 2,26 gefunden; es ist also weit niedriger als das des Diamants. Die specif. Wärme aber ist grösser als die des Diamants; Regnault giebt sie für natürlichen Graphit zu: 0,202, Kopp zu: 0,174 an, für Hohofen-Graphit der Erstere zu: 0,197, der Letztere zu: 0,166. Der Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität und leitet die Wärme besser als der Diamant.

Wie die Entstehung des Graphits im Hohofen beweist, erträgt derselbe die höchste Temperatur ohne Veränderung zu erleiden, wenn er sich in einer Atmosphäre befindet die nicht chemisch auf ihn wirkt. Bei Zutritt der Luft, oder in Sauerstoffgas geglüht, verbrennt er zu Kohlensäure, aber weit schwieriger als der Diamant. Beim Schmelzen mit Salpeter, oder Glühen mit Metalloxyden wird er ebenfalls oxydirt; er reducirt aus letzterem die Metalle. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt Oxydation zu Kohlensäure, wie die Entwicklung von schwefliger Säure anzeigt, aber sie ist sehr unbedeutend (Marchand). Durch Erhitzen mit einer bedeutenden Menge eines Gemisches aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit $^1/_5$ des Volumens Wasser verdünnt ist, wird der Graphit, in höchst fein gepulvertem Zustande, allmälig vollständig in Kohlensäure verwandelt und zwar leichter als der Diamant (Gebrüder Rogers; Seite 1002).

Bei der Einwirkung von oxydirenden Körpern auf Graphit, auf nassem Wege, findet aber neben der Oxydation zu Kohlensäure, oder vor dieser, eine sehr bemerkenswerthe Veränderung des Graphits statt, und entstehen unter Umständen eigenthümliche, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende, den organischen Verbindungen gleichende Umwandlungsproducte. Von Schafhäutl zuerst wahrgenommen, dann von Marchand bemerkt, ist diese Umänderung des Graphits später von Brodie [1]) näher studirt worden, und von diesem zuerst wurde als schliessliches Product der Einwirkung eines Gemisches von chlorsaurem Kali und Salpetersäure auf Graphit, eine gelbe Substanz von saurem Charakter beobachtet, die er Graphitsäure nannte. Neuerlichst hat sich Gottschalk [2]) mit dem Gegenstande beschäftigt.

Die vorstehend erwähnte Einwirkung oxydirender Körper auf den Graphit kann benutzt werden, um diesen in einen Zustand ausserordentlicher Vertheilung, Desaggregation, zu bringen. Mischt man grob gepulverten Graphit mit $^1/_{14}$ seines Gewichts chlorsaurem Kali, trägt man dies Gemisch in concentrirte Schwefelsäure [3]) (das doppelte Gewicht des Graphits), erhitzt man die Masse im Wasserbade, bis nicht mehr chlorhaltige Gase entweichen, giesst man sie nach dem Erkalten in Wasser, wäscht man das Ungelöste durch Decantiren aus, trocknet es und glüht es, so erfolgt, unter reichlicher Entwicklung von Gasen und Dämpfen, Aufschwellen, und es

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV. S. 6. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 321. Hier auch die früheren Beobachtungen von Schafhäutl und Marchand. — [3]) In Hofmann's Report steht von 1,8 specif. Gewicht.

bleibt schliesslich Graphit in der höchsten Zertheilung zurück, natürlich gemengt mit den unlöslichen erdigen Theilen, welche darin vorkamen. Rührt man denselben in Wasser, so schwimmt der Graphit auf diesem und kann leicht von den dichten erdigen Stoffen durch Abschlämmen getrennt werden. Man kann auch bei der obigen Behandlung mit Schwefelsäure, nachdem die chlorhaltigen Gase weggegangen sind, der Masse etwas Flusssäure oder Fluornatrium zusetzen, um die Kieselsäure zu beseitigen. (Brodie[1]). Ein gleiches Resultat wird erhalten, wenn man den Graphit mit einem Gemenge aus 4 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure erhitzt, die Masse in Wasser bringt u. s. w., ja selbst Schwefelsäure allein giebt ein ähnliches Resultat.

Brodie nimmt an, dass bei der Einwirkung des Gemisches aus chlorsaurem Kali, oder Salpetersäure, und Schwefelsäure eine Verbindung entstehe, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und Schwefelsäure enthalte, und dass in dieser Verbindung der Kohlenstoff als Graphit-Kohlenstoff vorhanden sei, weil sie beim Erhitzen nicht Kohle, sondern Graphit hinterlässt. In der That kann dem Producte der Einwirkung der obigen Gemische auf Graphit, die Schwefelsäure nicht durch Kochen mit Alkalilauge entzogen werden, wie es Marchand auch für das Product fand, welches er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Graphit erhielt. Nach Gottschalk ist indess letzteres Product nichts als Graphit, in welchem Schwefelsäure durch sogenannte Flächenwirkung zurückgehalten wird. Es gelang ihm, durch wiederholtes Kochen mit Wasser die Schwefelsäure aus dem Producte zu entfernen und bei wiederholter Behandlung desselben mit Schwefelsäure, Auswaschen, Erhitzen, endlich ein Product zu erzielen, das beim Erhitzen sich nicht mehr aufblähte, sich überhaupt nicht veränderte. Die äusserst feine Zertheilung, Desaggregation, in welcher sich der beim Erhitzen des schwefelsäurehaltigen Graphits zurückbleibende Graphit befindet, rührt nämlich, nach ihm, davon her, dass die entweichende Schwefelsäure die Theilchen des Graphits zersprengt; ist endlich die höchste Zertheilung erfolgt, so bleibt das Product beim Erhitzen unverändert. Von dem mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure erhaltenen Producte glaubt Gottschalk, dass neben Schwefelsäure eine Verbindung dieser mit salpetriger Säure darin vorkomme. Das durch Oxydation des Graphits mittelst Salpetersäure und chlorsaurem Kali entstehende vollkommene Oxydationsproduct, giebt, nach Gottschalk, wenn es durch Erhitzen zersetzt wird, gar nicht mehr Graphitkohlenstoff als Rückstand, bei unvollkommener Oxydation hinterbleibt ein Theil des Kohlenstoffs als Graphit, ein anderer als Russkohle.

Die Verwendung des Graphits ist eine ausgedehnte und sehr mannigfaltige. Er ist, wie schon oben angegeben, das Material zu den Bleistiften, davon hat er auch seinen Namen erhalten (γραφειν, schreiben). Borrowdale in England ist der Fundort eines Graphits, der hinreichend hart ist, um ohne Weiteres Bleistifte daraus schneiden oder sägen zu können. Dieser Graphit ist sehr theuer; der Fundort ist fast erschöpft. — Meistens werden die Bleistifte aus dem höchst zarten, durch Schlämmen und Mahlen erhaltenen Pulver des Graphits dargestellt, indem man dasselbe mit einem Bindemittel, z. B. geschlämmten Thon, mischt und die Masse formt. Das Formen geschieht häufig auf die Weise, dass man aus

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 128.

der teigigen Masse Stängelchen presst, wie man aus Mehlteig Macaroni und Nudeln presst. — Die getrockneten Stängelchen werden dann in thönernen Kästen gebrannt und schliesslich in Holz gefasst. Durch verschiedene Temperatur beim Brennen giebt man die verschiedene Härte [1]). — Brockadon verfertigt compacte Massen von Graphit aus dem zarten Pulver, indem er dies, angefeuchtet, durch Auspumpen luftfrei macht und dann einem höchst bedeutenden Drucke aussetzt. Die Masse ist so hart, dass sich dünne Platten und Bleistifte daraus sägen lassen. Poggendorff fand das specif. Gewicht 2,316.

Der Graphit dient ferner als rostschützender Anstrich für eiserne Oefen (Ofenschwärze), und wird wegen seiner Schlüpfrigkeit zur Verminderung der Reibung an Maschinen benutzt, wobei er theils trocken, als zartester Staub, der stark adhärirt, oder mit Fett und dergleichen vermischt, in Anwendung kommt.

Aus graphithaltigem Thone bestehen die bekannten schwarzen Schmelztiegel, welche in den Münzwerkstätten und von den Metallarbeitern gebraucht werden. Sie heissen Passauer und Ypser Tiegel, nach den Orten wo man sie fabricirt. Der Graphit macht, dass die Tiegelmasse die Wärme besser leitet; die Tiegel ertragen deshalb gut raschen Temperaturwechsel, können rasch erhitzt werden; er hindert auch das Eindringen oxydirender Feuerluft zu dem Inhalte. Beim Gebrauche in hoher Temperatur verbrennt der Graphit, die Tiegel zeigen dann aussen die Farbe eines röthlichen Thons. Auch als Zusatz zum Thon für sehr feuerfeste Tiegel wird Graphit benutzt, kann aber durch Gaskohle (Retortenkohle) oder geeignete Cokes ersetzt werden.

Eine interessante Verwendung findet der Graphit in der Galvanoplastik. Das Material zu den Abformungen für galvanoplastische Nachbildungen, nämlich Wachsmasse, Gutta-Percha, Gyps, leitet den galvanischen Strom nicht, man kann deshalb das Metall nicht ohne Weiteres in die Formen niederschlagen, sondern diese müssen zuvor leitend gemacht werden. Dies geschieht nun durch Auspinseln mit dem feinsten Graphitstaube. Der auf diese Weise entstehende leitende Ueberzug ist nur ein Hauch, ist so dünn, dass er selbst die zartesten Vertiefungen nicht verschmiert [2]).

Bei dem Poliren des Schiesspulvers giebt man in die Rollfässer jetzt vielfach etwas Graphitstaub; die Körner erhalten einen Anflug von Graphit, werden dadurch metallglänzend. Man erkennt diese Behandlung des Schiesspulvers leicht daran, dass seine Körner auf Papier einen Strich geben, wie Bleistift. Auch Hagel (Schrot) wird wohl auf diese Weise polirt.

In früherer Zeit wurde der Graphit auch als Medicament benutzt, man bereitete namentlich in den Apotheken den *Aethiops Graphitae*, durch Zusammenreiben von Quecksilber und Graphit.

[1]) Ueber die Fabrikation der Bleistifte in Nürnberg, Schwarz, Polyt. Centralblatt 1862. S. 392.

[2]) Zu II. 3. S. 298 will ich bemerken, dass Gutta-Percha zum Abformen der Holzschnitte nicht mehr genommen wird, sondern dass Wachs mit etwas Terpentin vermischt jetzt dazu dient. Die Wachsmasse wird in ein flaches Kästchen ausgegossen und bei einem gewissen Punkte des Erstarrens wird der mit Graphit bepinselte Holzstock eingedrückt. Siehe Varrentrapp's Mittheilungen für den Gewerbeverein in Braunschweig 1864; auch in Dingler's Journal 1865.

Zu allen Verwendungen des Graphits, für welche die höchste Zartheit erfordert wird, eignet sich besonders gut der nach Brodie's Verfahren desaggregirte Graphit, so zum Einreiben der Zapfenlager (z. B. in Uhren), zum Poliren des Schiesspulvers, zum Auspinseln der Formen für galvanoplastische Niederschläge. Für die letztere Verwendung mag gesagt sein, dass dieser Graphit den galvanischen Strom weit besser leitet, als der gewöhnliche Graphit.

Kohle. — Die in dem Organismus der Pflanzen und Thiere entstehenden, sogenannten organischen Verbindungen werden von einer verhältnissmässig sehr kleinen Anzahl von chemischen Elementen gebildet. Der Organismus verwendet zu denselben nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Man glaube nicht, dass jede organische Verbindung alle diese Elemente enthalte; manche dieser Verbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, so mehrere ätherische Oele, wie Terpentinöl, andere bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so Holzfaser, Stärkemehl, Gummi, Zucker, Harze, Fette, und viele Säuren; noch andere aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, so die organischen Basen; andere wiederum aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringen Mengen von Schwefel, auch Phosphor, so die eiweissartigen Stoffe (Proteinstoffe) wie Eiweiss, Kleber, Fleischsubstanz, ferner die sogenannten leimgebenden Stoffe, wie Haut, Knorpel, endlich die Haare, die Hornsubstanz.

Die Natur der Elemente, aus denen die organischen Körper bestehen, erklärt, dass alle diese Körper verbrennen, wenn sie bei Luftzutritt hinreichend stark erhitzt werden und zwar dass sie verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, dass sie vom Feuer vollständig verzehrt werden (Oel in Lampen; Wachs, Stearin in Kerzen). Der Kohlenstoff giebt bei der Verbrennung die gasförmige Kohlensäure, der Wasserstoff giebt dampfförmiges Wasser, der Stickstoff tritt entweder frei, oder in Verbindung mit Wasserstoff als Ammoniakgas (auch salpetrigsaures Ammon) aus, der Schwefel als gasförmige schweflige Säure; die geringe Menge von Phosphorsäure, welche sich beim Verbrennen der phosphorhaltigen Verbindungen bildet, verdampft ebenfalls. Bleibt beim Verbrennen von Pflanzensubstanzen oder Thiersubstanzen ein Rückstand, den man dann bekanntlich Asche nennt, so rührt dies von vorkommenden anorganischen Körpern her (Holz, Knochen).

Aber auch beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft, wo also Verbrennung nicht stattfinden kann, werden alle organischen Verbindungen zerstört, zersetzt, wenn sie nicht flüchtig, verdampfbar sind, in welchem Falle sie sich natürlich der Einwirkung der Hitze entziehen. Keine einzige organische Verbindung kann Glühhitze ertragen ohne Zersetzung zu erleiden, auch die verdampfenden werden zersetzt, wenn man den Dampf durch glühende Röhren leitet. Was ist die Ursache dieser Zersetzung? Der Umstand, dass sich die Elemente der organischen Verbindungen in höherer Temperatur anders gruppiren, dass sie zu anderen, und zwar einfacheren Verbindungen zusammentreten. Welche neue Verbindungen entstehen, hängt von der Natur, von der Elementar-Zusammensetzung der sich zersetzenden Substanz ab, und dann von der Temperatur. Je höher die Tem-

peratur, desto einfachere Verbindungen bilden sich. Die bei weniger hoher Temperatur auftretenden Zersetzungsproducte sind einfachere organische Verbindungen, in höherer Temperatur können aber auch diese nicht bestehen.

Jede organische Verbindung, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff enthält, giebt bei hinreichend hoher Temperatur Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd aus; es macht sich nämlich die Neigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sich zu Wasser zu vereinigen, geltend und ebenso die Neigung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs sich zu Kohlensäure und Kohlenoxyd zu verbinden. Es erfolgt also gleichsam eine Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs der organischen Substanz durch den Sauerstoff, welchen sie selbst enthält. Wird z. B. die organische Säure, welche den Namen Oxalsäure führt, und welche nach der Formel: C_2HO_4 zusammengesetzt ist, hinreichend stark erhitzt, so zerfällt sie in Wasserdampf, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas. Es ist nämlich: $C_2HO_4 = HO + CO_2 + CO$. Die nach der Formel: $C_2H_2O_4$ zusammengesetzte Ameisensäure ist flüchtig, entzieht sich also durch Verdampfen der Einwirkung der Hitze, wird aber der Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt er in Wasserdampf und Kohlenoxydgas, denn $C_2H_2O_4 = 2HO$ und $2CO$. Ist in den aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden organischen Verbindungen Wasserstoff überschüssig vorhanden, das heisst mehr als hinreicht, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden, so entstehen Kohlenwasserstoffe, die dann häufig mit dem Wasserdampfe Umsetzungsproducte geben. Alkohol: $C_4H_6O_2$, dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet, liefert: $2CO$ und C_2H_4 und $2H$.

Nur in seltenen Fällen ist aber die Zusammensetzung der organischen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen der Art, dass die drei Elemente völlig zu gasförmigen oder dampfförmigen Zersetzungsproducten sich vereinigen können, dass also nur Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff entstehen, dass kein Rückstand bleibt. Ebenso giebt es nicht eben viele organische Verbindungen, welche beim Erhitzen deshalb keinen Rückstand hinterlassen, weil sie in einfachere flüchtige organische Verbindungen zerfallen (Fette, Harze, manche Säuren). In den allermeisten Fällen bleibt beim Erhitzen der organischen Substanzen ein schwarzer Rückstand, Kohle genannt. Die Kohle enthält eben den Kohlenstoff, der nicht durch Sauerstoff und Wasserstoff in flüchtige Verbindungen verwandelt wird, sie ist aber keineswegs reiner Kohlenstoff, sondern enthält noch Wasserstoff und Sauerstoff.

Werden stickstoffhaltige organische Verbindungen durch Erhitzen bei Ausschluss von Luft zersetzt, so zeigt sich nur die Verschiedenheit, dass der Stickstoff theils in Verbindung mit Wasserstoff, als Ammoniak austritt, theils in der Kohle zurückbleibt. Schwefelhaltige Verbindungen geben Schwefelwasserstoff, auch Schwefelkohlenstoff.

Die Zersetzung der organischen Substanzen durch hohe Temperatur, bei Abschluss der Luft, kann auf zweifach verschiedene Weise ausgeführt werden, nämlich entweder in bedeckten Tiegeln, oder aber in Destillirapparaten, also Retorten u. s. w. Auf die erstere Weise wird die Operation ausgeführt, wenn man nur die zurückbleibende Kohle benutzen will, wenn man die auftretenden flüchtigen Producte nicht benutzen will. Man nennt die Operation dann Verkohlung. Auf die zweite Weise wird die

Operation ausgeführt, wenn man zugleich die flüchtigen Zersetzungsproducte, ganz oder theilweise, sammeln will. Die Operation wird dann trockne Destillation genannt.

Es ist zweckmässig, die Verkohlung und trockne Destillation an einem speciellen Beispiele kennen zu lernen. Giebt man Holz, in kleine Stücken zerschnitten, in einen Porzellantiegel, bedeckt man diesen mit dem Deckel und erhitzt man ihn über der Lampe, die Temperatur allmälig steigernd, so dringen Dämpfe und Gase zwischen dem Deckel und Tiegel hervor, die einen eigenthümlichen, wie man sagt brenzlichen, Geruch verbreiten, später sich entzünden und verbrennen. Lässt man nach dem Erlöschen der Flamme den Tiegel erkalten, so enthält derselbe schwarze Holzkohle. Auch beim Erhitzen des Holzes im offenen Tiegel resultirt Kohle, wenn man nur den Tiegel bedeckt, sobald die brennenden Dämpfe und Gase verlöschen. Man erinnere sich, dass ein brennbarer Körper in einer Flamme, das heisst, umgeben von einer Flamme, vor der Verbrennung geschützt ist, weil kein Sauerstoff zu ihm dringen kann, dieser zum Verbrennen der Dämpfe und Gase, welche die Flamme bilden, in Anspruch genommen wird (Seite 157). So lange also ein verkohlender organischer Körper mit Flamme verbrennt, kann der Rückstand, die Kohle, nicht verbrennen.

Giebt man kleine Stücken Holz in eine kleine Glasretorte, verbindet mit dieser dicht eine tubulirte Vorlage (Kugelvorlage) in deren Tubulus ein Gasleitungsrohr befestigt ist und erhitzt man die Retorte über der Lampe, so entweichen ebenfalls Gase und Dämpfe; die letzteren verdichten sich in der Vorlage, welche man durch auffliessendes Wasser abkühlen kann, die ersteren gehen durch das Ableitungsrohr weg. Nach beendetem Processe findet sich Holzkohle als Rückstand in der Retorte, ganz gleich der im Tiegel erhaltenen Kohle. Die Gase, welche während des Processes auftreten (man kann sie über Wasser auffangen) sind wesentlich Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas, abgesehen natürlich von der Luft der Gefässe. Was sich in der Vorlage durch Verdichtung, in Folge von Abkühlung, angesammelt hat, besteht aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, einer wässrigen Flüssigkeit und einer öligen, dunkeln Flüssigkeit. Die letztere wird Holztheer, die erstere Holzessig genannt, weil sie Essigsäure enthält.

Wie das Holz bei diesen Versuchen verhalten sich nun wesentlich die meisten organischen Verbindungen; sie geben beim Verkohlen riechende und brennbare Dämpfe und Gase und lassen Kohle zurück; sie geben bei der trockenen Destillation Gase und Dämpfe, eine wässrige und eine ölige Flüssigkeit (Theer) und hinterlassen Kohle. Hinsichtlich der Beschaffenheit der wässrigen Flüssigkeit findet eine Verschiedenheit insofern statt, als diese Flüssigkeit aus stickstofffreien und namentlich sauerstoffreichen Verbindungen, sauer ist, aus stickstoffhaltigen aber ammoniakalisch, weil, wie oben gesagt, der Stickstoff bei der trocknen Destillation theilweise zu Ammoniak wird. Auch beim Theer zeigt sich Verschiedenheit, namentlich im Geruche, der bei dem Theer aus stickstoffhaltigen Substanzen weit unangenehmer ist. Dass die Kohle aus stickstoffhaltigen Substanzen Stickstoff enthält, ist auch schon gesagt worden.

Die bei der trocknen Destillation resultirende wässrige Flüssigkeit und der Theer, sind Gemische von sehr verschiedenartigen Verbindungen.

Wenn man sich erinnert, dass die Zersetzungsproducte, welche beim Erhitzen einer organischen Substanz auftreten, abhängig sind von der Temperatur, und wenn man den Vorgang bei der trocknen Destillation genau ins Auge fasst, so findet man den Grund der complicirten Beschaffenheit beider Flüssigkeiten. Wird eine organische Substanz in einer Retorte erhitzt, so steigt die Temperatur derselben begreiflich sehr allmälig von der erhitzten Wand der Retorte ab bis in die Mitte. Es ist also die Substanz zu gleicher Zeit den verschiedensten Temperaturen in der Retorte ausgesetzt, daher eben die Verschiedenartigkeit der auftretenden Producte. Auch die Beschaffenheit der gasförmigen Producte wird durch diesen Umstand sehr beeinflusst. An der Wand der Retorte ist die Verkohlung oft schon beendet, die Kohle hier schon glühend, während in der Mitte der Retorte die Verkohlung noch im vollen Gange ist. Weil nun die hier sich entwickelnden Dämpfe und Gase mit der glühenden Kohle zusammentreffen, so treten secundäre Zersetzungsproducte auf, die Folge gegenseitiger Einwirkung, so werden Gase gebildet, die nicht das unmittelbare Product der trockenen Destillation sind. Wasserdampf z. B. giebt mit glühender Kohle Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoffgas; Kohlensäure giebt mit Kohle Kohlenoxyd.

Man erkennt, dass die Art und Weise, wie die trockne Destillation bewerkstelligt wird, ob man nämlich sehr allmälig oder sehr rasch die Temperatur steigert, auf die Beschaffenheit der Producte grossen Einfluss hat und es leuchtet ein, dass die Zersetzung die einfachste sein wird, wenn es möglich ist, die ganze Masse der Substanz gleichmässig einer gewissen Temperatur auszusetzen, wie bei manchen schmelzbaren organischen Körpern, so Harzen, Fetten, Citronsäure, welche keine Kohle hinterlassen, weil die in der Hitze entstehenden Zersetzungsproducte verdampfen (siehe oben).

In Folge der Unschmelzbarkeit der Kohle ist das äussere Ansehen der Kohle, welche bei der Verkohlung (oder bei der trocknen Destillation) resultirt, sehr verschieden. Organische Substanzen, welche bei der Verkohlung nicht schmelzen, wie z. B. Holz, hinterlassen eine poröse, matte Kohle, in der sich die Structur der angewandten Substanz vollkommen erhalten findet; organische Substanzen, welche beim Erhitzen schmelzen, wie Zucker, Stärkemehl, Leim, liefern eine aufgeblähte, blasige, glänzende Kohle. Mit dieser Verschiedenheit des Aeussern, ist auch Verschiedenheit in anderer Hinsicht verbunden. So zeigen sich im Allgemeinen die leichten, matten, porösen Kohlen, weil sie schlechte Wärmeleiter sind, sehr leicht entzündlich, während die dichten glänzenden Kohlen, weil sie die Wärme gut leiten, schwieriger entzündlich sind. Bei der Kohle aus ein und derselben Substanz hat auch die Temperatur, die zu ihrer Bereitung angewandt wird, grossen Einfluss auf die Beschaffenheit.

Alle Kohlenwasserstoffe werden in sehr hoher Temperatur zersetzt in Wasserstoff und in Kohle, welche fast reiner graphitartiger Kohlenstoff ist; die kohlenstoffreicheren zerfallen in weniger hoher Temperatur in kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoff und Kohle. Diese Zersetzung erleiden die kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe auch beim Verbrennen, das heisst sie verbrennen nicht unverändert, sondern geben eine Flamme von kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoff, in welcher Kohle in äusserst feiner Zertheilung sich befindet. Darauf beruht das Leuchten der Flamme (Seite 205). Kann die Verbrennung des glühenden Kohlenstoffs wegen zu

spärlichen Luftzutritts oder in Folge von Abkühlung der Flamme, nicht erfolgen, so scheidet sich derselbe als Russ (Russkohle) aus. Ebenso scheidet sich der Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoff als Russkohle aus, wenn demselben der Wasserstoff durch Chlor entzogen wird.

Manche Kohlen erleiden bekanntlich sehr ausgedehnte Verwendung und werden aus den betreffenden organischen Substanzen nach grossartigem Maassstabe dargestellt; diese, und die sonst noch interessanten Arten von Kohle, mögen in dem Folgenden näher betrachtet werden.

Cokes (Kokes, Kohks, Coaks). — Diesen Namen hat in England die Kohle der Steinkohlen erhalten. Man bereitet die Cokes aus Steinkohlen, welche beim Erhitzen erweichen (Backkohlen, Sinterkohlen) und gewinnt sie als Nebenproduct in den Gasanstalten, wo man das Gas durch trockne Destillation aus Steinkohlen bereitet. Sie dienen vorzüglich als Heizmaterial.

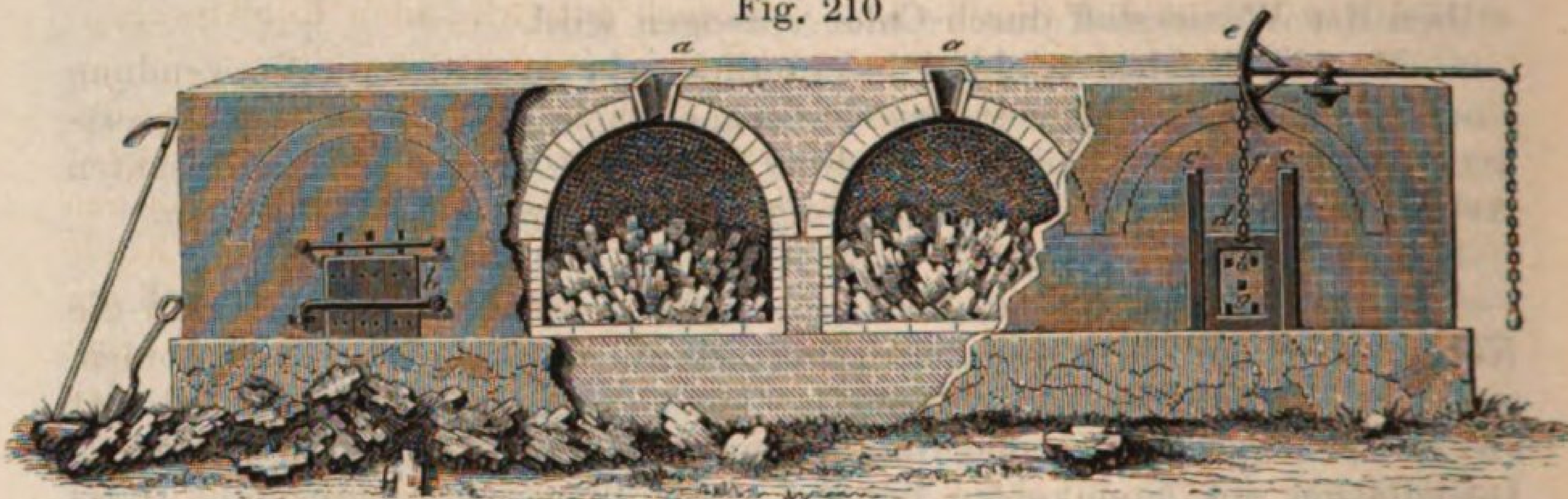
Die Cokes sind eine blasige, metallglänzende Kohle, deren solide Masse sehr hart ist und deren Festigkeit in grösseren Stücken von der Dichte der Stücken abhängt, dass heisst davon, ob sie grossblasig oder feinblasig sind. Sie leiten die Wärme gut, um so besser, je dichter sie sind, lassen sich wegen des guten Wärmeleitungsvermögens schwierig entzünden, natürlich um so schwieriger, je dichter sie sind, brennen, angezündet, ohne starken Luftzug oder Gebläse nicht fort, sind aber wegen ihrer Dichte, in Folge der ein beträchtliches Gewicht Brennstoff in den Feuerraum gebracht werden kann, zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen vorzugsweise geeignet und haben deshalb, und weil sie ohne Rauch verbrennen, als Heizmaterial einen hohen Werth. Sie leiten die Elektricität, man benutzt sie in der Bunsen'schen Batterie, als sogenannte Kohlencylinder, zur Erregung des galvanischen Stroms.

Die Cokes stellen sich durch ihr Leitungsvermögen für Elektricität neben Graphit; auch ihre specifische Wärme ist der des Graphits gleich. Man kann sie graphitartige Kohle nennen, aber sie sind keineswegs reiner Graphit-Kohlenstoff, sondern sie enthalten einige Procent Sauerstoff und Wasserstoff, und die Asche der Steinkohlen, aus denen sie erhalten werden, auch etwas Schwefel, aus dem Schwefelkies der Steinkohlen herrührend. In guten, nicht aschereichen Cokes beträgt die Menge des Kohlenstoffs 90 Proc. und darüber; berechnet man den Kohlenstoffgehalt auf die aschenfreie Kohle der Cokes, so kann derselbe 95 bis 98 Proc. betragen.

Das Verkohlen oder Vercoken der Steinkohlen geschieht entweder in Oefen oder in Haufen (Meilern). Die Cokesöfen sind überwölbte, mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Kammern, oben mit einer Abzugsöffnung für die entweichenden Dämpfe und Gase, unten mit einer Thür zum Eintragen der Kohle und Ausziehen der Cokes, in welcher verschliessbare Oeffnungen zur Regulirung des Luftzutritts vorhanden sind. Fig. 210 giebt eine Ansicht von einer Art dieser Oefen. Die Steinkohlen kommen in mässig hoher Schicht auf die Sohle des im glühenden Zustande befindlichen Ofens; sie erweichen, geben brennbare Dämpfe und Gase aus, welche durch geregelten Luftzutritt verbrennen, so den Ofen glühend erhaltend, und deren Flamme den Zutritt der Luft zu den zurückbleibenden teigigen, aufgeblähten Cokes hindert, sie also vor der Verbrennung schützt. Ich will nochmals hervorheben, dass ein Körper nicht verbrennen

kann, so lange er von einer Flamme umgeben ist. Blähen sich die Steinkohlen sehr auf, so muss man die grossen Blasen durch Umkrücken zer-

Fig. 210



stören, um dichtere, weniger zerbrechliche Cokes zu erhalten. Wenn die Entwicklung brennbarer Dämpfe und Gase aufhört, werden die Cokes glühend aus dem Ofen gezogen und durch Uebergiessen mit Wasser gelöscht. Der Ofen wird sogleich wieder beschickt. Es ist fast überflüssig zu sagen, dass man ihn das erste Mal durch Verbrennen von geeignetem Heizmaterial glühend machen muss. Vielfach wird jetzt die Flamme der aus den Oefen weggehenden Dämpfe und Gase zum Heizen von Dampfkesseln u. s. w. benutzt. Dass man zum Vercoken vorzüglich das Steinkohlenklein verwendet, den Abfall, versteht sich von selbst. Es ist ein grosser Vorzug der backenden und sinternden Steinkohlen, dass sich das Klein durch Vercokung verwerthen lässt.

Zu dem Vercoken in Haufen werden die Steinkohlen um einen, der Höhe des zu bildenden Haufens (5 bis 6 Fuss) entsprechenden, 1 bis 3 Fuss weiten, durchbrochen gemauerten Schacht geschichtet, und zwar so, dass die Grösse der Stücken, von unten und der Mitte des Haufens ab, nach oben und den Seiten hin abnimmt, die Decke von Steinkohlenklein gebildet wird. Durch den Schacht entzündet man den Haufen; das Feuer verbreitet sich von unten nach oben und schreitet immer mehr nach den Seiten hin fort, in dem Maasse, als man die Decke des Haufens von der Mitte nach dessen Rande zu durch Lösche (Cokesabfall) verstärkt. Die Decke ist nämlich das Mittel, den Zug des Feuers zu bestimmen; wo dieselbe so stark und dicht ist, dass die Feuergase nicht mehr durch sie hindurchgehen können, dahin zieht das Feuer nicht mehr. Wenn schliesslich auch am Fusse des Haufens die Flamme rauchfrei und nicht mehr leuchtend erscheint, wird der Schacht mit einem Deckel geschlossen und dann werden bald die Cokes durch Wasser gelöscht. Aehnlich dem Vercoken in Haufen ist das Vercoken in offenen Oefen. Der Zug wird hier durch senkrechte, in den Längsmauern des Ofens vorhandene, und horizontale auf der Sohle des Ofens aus den Kohlen gebildete Canäle geregelt.

Gaskohle, Retortenkohle. — Mit diesem Namen bezeichnet man die Kohle, welche sich in der oberen Wölbung der Retorten der Gasanstalten ansetzt, hier oft eine dicke Kruste bildet. Sie ist das Product der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 482.

Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch sehr hohe Temperatur. Wenn nämlich gegen das Ende der Destillation der Steinkohlen, der obere Theil der ovalen oder halbcylindrischen Röhrenretorten sehr heiss geworden ist, so werden die aus den Steinkohlen sich noch entwickelnden Kohlenwasserstoffe zersetzt in Kohle und Wasserstoff.

Die Gaskohle besitzt Metallglanz, gleicht sehr dichten Cokes und ist wie diese es sind, eine graphitartige Kohle, welche die Elektricität leitet und wegen des guten Wärmeleitungsvermögens ausserordentlich schwer entzündlich ist. Marchand und Meyer[1]) haben diese Kohle näher untersucht. Die dicht an der Retorte ansitzende Schicht gab am Stahle Funken, hatte das specif. Gewicht 2,356 und die specif. Wärme 0,2036, also fast genau das specif. Gewicht und die specif. Wärme des Graphits. Sie enthielt keine Spur Wasserstoff und es blieben beim Verbrennen derselben nur 0,3 Procent Eisenoxyd, entsprechend 0,2 Procent Eisen, zurück. Die von der Retortenwand entferntere Schicht der Kohle hatte ein geringeres specif. Gewicht, bis 1,723 herab, enthielt ohngefähr 0,5 Proc. Wasserstoff und hinterliess 2 Proc. Asche, aus Kieselsäure und Eisenoxyd bestehend. Passend zerkleinert ist die Gaskohle als Heizmaterial zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen sehr geeignet (II, 3, S. 938), ausserdem dient sie zur Anfertigung von Kohlentiegeln.

Glanzkohle. — So nennt man die Kohle, welche bei dem Verkohlen oder der trocknen Destillation schmelzender organischer Substanzen, z. B. Zucker, Stärkemehl, Leim, zurückbleibt. Sie tritt als eine glänzende, sehr blasige und leicht zerreibliche Masse auf. Die Dichte und Härte der Kohlensubstanz, das heisst der Kohle, aus welcher die blasige Masse besteht, ist um so grösser, bei je höherer Temperatur die Kohle dargestellt wurde, und danach ist diese leichter oder schwieriger verbrennlich. Erdmann und Marchand fanden in weissgeglühter Zuckerkohle 0,6 Proc. Wasserstoff und 3 Proc. Sauerstoff, und selbst, nachdem diese Kohle noch drei Stunden lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt worden war, enthielt sie noch 0,2 Proc. Wasserstoff und 0,5 Proc. Sauerstoff. Die aus stickstoffhaltigen Substanzen resultirende Kohle enthält Stickstoff, wie aus Früherem sich ergiebt. Sind in den organischen Substanzen anorganische Verbindungen vorhanden (wie in Fleisch, Horn, Leder), so hinterlässt die Kohle beim Verbrennen Asche. Die aus Leder (alten Sohlen), Hufen, Klauen durch trockne Destillation dargestellte Kohle ist ein werthvolles Material für die Bereitung von Blutlaugensalz.

Holzkohle. — Diese Kohle ist das rückständige Product der Verkohlung und trocknen Destillation der verschiedenen Holzarten. Die Beschaffenheit, das Verhalten, die Zusammensetzung derselben ist durch eine ausgezeichnete Arbeit von Violette[1]) erforscht worden.

Die eigentliche Holzsubstanz, die Pflanzenfaser, der Zellenstoff, das Cellulos, das Holz, abgesehen von den Saftbestandtheilen, hat bei allen Holzarten dieselbe Zusammensetzung, besteht aus 52,65 Kohlenstoff, 5,25 Wasserstoff, 42,10 Sauerstoff. Wie man sieht, sind darin Wasserstoff

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 313; Bd. LIX, S. 332; Dingl. Polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 117, 185, 291; Bd. CXXIX, S. 42.

und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthalten, in welchem die beiden Elemente Wasser bilden (1 : 8). Das harzfreie Holz mit den Saftbestandtheilen ist etwas reicher an Wasserstoff und ärmer an Kohlenstoff, enthält, völlig ausgetrocknet, annähernd 50 Proc. Kohlenstoff (nach Violette bei 150^0 C. getrocknet 47,5 Proc.). Das gewöhnliche lufttrockne Holz, wie es als Brennmaterial Anwendung erleidet, enthält ohngefähr 20 Proc. hygroskopisches Wasser, sein Kohlenstoffgehalt beträgt daher etwa 40 Proc. Harziges Holz ist um so reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff, je reicher es an Harz; es muss hier ganz ausser Betracht bleiben.

Das Holz verliert das hygroskopische Wasser vollständig bei 150^0 C.; eine weitere Zersetzung findet bei dieser Temperatur nicht statt. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt wird es aber zersetzt; bei 280^0 ist es in eine rothbraune, zerreibliche Masse, die sogenannte Rothkohle verwandelt; bei 350^0 C. in poröse, leichte schwarze Kohle. Diese schwarze Kohle enthält noch bedeutende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff; über 350^0 C. erhitzt, giebt sie gasförmige Zersetzungsproducte aus und wird, in dem Maasse als die Temperatur steigt, ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff und dabei härter und dichter. Es gelingt aber nicht, bei den höchsten Temperaturen des Gebläseofens, selbst bei der Schmelzhitze des Platins, wobei die Kohle metallhart und klingend wird, allen Wasserstoff und Sauerstoff zu entfernen [1]).

Die folgende Tabelle von Violette zeigt die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Faulbaumholzkohle, zugleich mit der Ausbeute, welche erhalten wurde.

Temperatur.	Ausbeute in Procenten vom Gewichte des bei 150^0 getrockneten Holzes.	In 100 Theilen.				
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	
280^0 C.	36,2	71,6	4,7	22,1	0,57	
350	29,7	76,6	4,1	18,4	0,6	
432	18,9	81,6	1,9	15,2	1,2	Schmelzhitze des Antimons,
1032	18,7	81,9	2,3	14,1	1,6	„ „ Silbers,
1160	18,4	83,3	1,7	13,8	1,2	„ „ Kupfers,
1250	17,9	88,1	1,4	9,2	1,2	„ „ Goldes,
1300	17,5	90,8	1,6	6,5	1,1	„ „ Stahls,
1500	17,3	94,5	0,7	3,8	0,7	„ „ Eisens,
über 1500	15,0	96,5	0,6	0,9	1,9.	„ „ Platins.

[1]) Es ist zu bedauern, dass die treffliche Arbeit von Violette dadurch in mancher Beziehung etwas unklar ist, dass in derselben, von dem bei dem Kohlenstoff zurückbleibenden Wasserstoffe und Sauerstoffe, stets als von zurückgehaltenem Gase geredet wird.

Das zur Verkohlung angewandte Holz ergab, bei 150° C. getrocknet, in 100:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche
47,5	6,1	46,3	0,08

Die Ausbeute an Kohle vermindert sich, wie die Tabelle zeigt, mit der Erhöhung der Verkohlungstemperatur, sie ist aber für ein und dieselbe Temperatur nicht constant, sondern verschieden nach der Art und Weise wie die Verkohlung bewerkstelligt wird. So fand Karsten, dass 100 Holz 25 Kohle geben, wenn das Holz vor der Verkohlung sehr stark ausgetrocknet, gedörrt worden ist, während nur 14 Kohle erhalten werden, wenn die Verkohlung ohne vorhergehendes Trocknen ausgeführt wird. Diese Verschiedenheit der Ausbeute ist darin begründet, dass der Wasserdampf durch glühende Kohle zersetzt wird, indem Kohlenoxydgas sich bildet und Wasserstoffgas frei wird (Seite 1010), dass der Wasserdampf also gleichsam einen beträchtlichen Antheil des Kohlenstoffs wegführt. Aus gleicher Ursache wird auch bei raschem Erhitzen, wo das an der Wand des Tiegels, oder der Retorte, liegende Holz schon verkohlt ist und glüht, während das im Innern liegende Holz noch Wasserdampf ausgiebt, der Ertrag an Kohle vermindert. Violette erhielt bei einer langsamen Verkohlung 18,8 Proc., bei einer raschen Verkohlung nur 9 Proc. Kohle.

Nicht alle Holzarten geben aber, wenn sie unter gleichen Umständen bei derselben Temperatur verkohlt werden, die gleiche Ausbeute an Kohle, sondern es zeigen sich erhebliche Verschiedenheiten und ebenso wenig hat die bei gleicher Temperatur dargestellte Kohle der verschiedenen Holzarten gleiche Zusammensetzung. Ausbeute und Zusammensetzung der Kohle hängen also keineswegs allein von der Temperatur ab, sondern wesentlich auch von der Natur des Holzes.

Die Beschaffenheit der Holzkohle wird zunächst durch die Beschaffenheit des Holzes bedingt. Aus harzfreiem und nicht saftreichem Holze, z. B. aus Lindenholz, Buchsbaumholz, erhält man bei der gewöhnlichen Verkohlungstemperatur eine glanzlose, höchst poröse Kohle, welche die Structur des Holzes vollkommen erkennen lässt, da die Holzsubstanz ohne zu schmelzen zersetzt wird. Harzhaltiges und saftreiches Holz liefert eine Kohle, welche die Gestalt des Holzes ebenfalls unverändert zeigt, welche aber im Innern der Zellen die aus den schmelzenden Saftbestandtheilen und dem Harze entstandene Glanzkohle enthält.

Die Beschaffenheit der aus demselben Holze resultirenden Kohle ist von der Verkohlungstemperatur abhängig und nach dieser sehr verschieden. Die bei nicht sehr hoher Temperatur dargestellte poröse Kohle leitet die Wärme schlecht, ist deshalb leicht entzündlich; die bei sehr hoher Temperatur bereitete, oder die nachträglich einer sehr hohen Temperatur ausgesetzte Kohle, hat Aehnlichkeit mit den Cokes und der Gaskohle, leitet die Wärme gut und lässt sich deshalb schwer entzünden. Violette giebt folgende Tabelle:

Verkohlungs-Temperatur.	Entzündungs-Temperatur.
260 bis 380° C.	340 bis 360° C.
290 „ 350° C.	360 „ 370° C.
432° C.	400 (ohngefähr)
1000 „ 1500° C.	600 bis 860
Schmelzpunkt des Platins	1250.

Die entzündlichste Kohle ist die Kohle aus Weidenschwamm, sie entzündet sich von selbst beim Erhitzen auf 305° C. Je leichter das Holz, je poröser also die Kohle, desto leichter entzündlich ist diese.

Die Leitungsfähigkeit der Kohle für Elektricität wächst ebenfalls mit der Verkohlungstemperatur. Bei 1500° C. bereitete Kohle leitet, nach Violette, die Elektricität weit besser, als die Gaskohle, die Retortenkohle.

Das specifische Gewicht der Kohle, welche bei nicht hoher Temperatur bereitet ist, zeigt sich geringer als das des Holzes, das ohngefähr 1,52 ist, bei höherer Temperatur dargestellte Kohle hat ein grösseres specifisches Gewicht als das Holz; das Maximum des specif. Gewichts ist 2,0 [1]).

Die Härte der Substanz der Holzkohle ist sehr beträchtlich. Die Leichtzerreiblichkeit der porösen Kohle rührt von der zelligen Structur und der Zerbrechlichkeit der verkohlten dünnen Zellenwände her. Das Kohlenpulver ist wegen seiner Härte ein sehr gutes Polirmittel für Metalle.

Wie alle Kohlenarten ist auch die Holzkohle durch ihre Unzerstörbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur ausgezeichnet; sie kann Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne Veränderung zu erleiden. Dass sie bei Ausschluss der Luft auch die höchsten Temperaturen erträgt, folgt aus ihrer Gewinnung; bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt sie um so leichter, je weniger dicht und wärmeleitend sie ist.

Die poröse Holzkohle besitzt im hohen Grade die Eigenschaft poröser Körper, Gase zu absorbiren, in ihren Poren zu verdichten, und sie zeigt diese Eigenschaft in um so höherem Grade, je feinporiger sie ist; im höchsten Grade hat sie die höchst feinporige Buchsbaumkohle. In grösster Menge werden von der Kohle diejenigen Gase aufgenommen, welche auch von Wasser in grosser Menge aufgenommen werden, welche leicht löslich in Wasser sind, wie man sagt. Nach Saussure absorbirt Buchsbaumkohle von Ammoniakgas ihr 90 faches Volumen, von Schwefelwasserstoffgas ihr 55 faches Volumen, von Kohlensäuregas ihr 35 faches Volumen, von Sauerstoffgas das 9 fache Volumen, von Wasserstoffgas das 1,75 fache Volumen. Eichenkohle absorbirt, nach Lassaigne, das 37 fache, Birkenkohle das 23 fache, Torfkohle das 15 fache Volumen Ammoniakgas. Unter der Luftpumpe, im Vacuo, entlässt die Kohle die absorbirten Gase, ebenso beim Erwärmen, sie sind also nur in den Poren verdichtet, nicht chemisch gebunden.

Eine gleiche Wirkung wie auf Gase zeigt die poröse, bei nicht zu hoher Temperatur dargestellte Holzkohle auf Dämpfe. Sie absorbirt z. B. mit grosser Begierde den Wasserdampf der atmosphärischen Luft. Daher vermehrt sich das Gewicht der eben bereiteten Kohle bedeutend beim Liegen an der Luft (um 10 bis 20 Procent), und daher wird die Luft in Zimmern, wenn sie unangenehm riecht, z. B. von Tabacksdampf, gereinigt, wenn man frisch geglühte Kohle in die Zimmer stellt. Sowohl die Absorption der Dämpfe, als auch der Gase durch die Kohle, ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, welche sich selbst bis zur Entzündung steigern kann.

[1]) Man muss hier nicht das Volumengewicht, das Gewicht gleicher Volumina des porösen Holzes und der porösen Kohle, mit dem specifichen Gewichte verwechseln. Das specifische Gewicht bezieht sich auf das gepulverte Holz und die gepulverte Kohle. Das specifische Gewicht der verschiedenen Holzarten ist dasselbe.

Sehr interessant und wichtig ist die Eigenschaft der Holzkohle, verschiedene Substanzen aus deren Lösungen aufzunehmen. Am leichtesten erkennt man diese Eigenschaft an Lösungen von Farbstoffen und Riechstoffen, indem erstere durch Kohle entfärbt, letztere geruchlos werden. Man glaube aber nicht, dass sich diese Wirkung der Kohle auf Farbstoffe und Riechstoffe beschränke, die Kohle nimmt die verschiedensten Substanzen auf, z. B. aus Metallsalzlösungen Metallsalze oder Metalloxyde, aus Alkaloidlösungen Alkaloide u. s. w. Nur der matten porösen Kohle kommt diese Wirkung zu und in um so höheren Grade, je feinporiger sie ist. Die Kohle kann diese Wirkung nur im frisch ausgeglühten Zustande ausüben, denn hat sie sich beim Liegen an der Luft mit Dämpfen und Gasen beladen, so vermag sie nicht noch andere Stoffe aufzunehmen. Man benutzt diese Wirkung der Kohle, um z. B. Salzlösungen zu entfärben und um den Fusel aus fuseligem Branntwein fortzuschaffen, auch wohl um Alkaloide aus Lösungen wegzunehmen.

Die Eigenschaft der Holzkohle (der matten), Substanzen aus Lösungen an sich zu ziehen, ist eine sogenannte Flächenwirkung, die aber chemische Anziehung von einiger Stärke zu überwinden vermag. Die Substanzen werden auf der Oberfläche der Kohle abgelagert, ohne zerlegt zu werden, oder ihre Natur zu verändern. Filtrirt man eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure, neutralisirt und verdünnt, durch Kohle, so wird die Lösung entfärbt, aber Alkalilauge entzieht der Kohle den Farbestoff wieder. Hat man einer wässrigen Alkaloidlösung das Alkaloid durch Schütteln mit Kohlenpulver entzogen, so lässt sich das Alkaloid aus der Kohle durch Weingeist wieder ausziehen. Man hat dies zum Auffinden von Alkaloiden, selbst zur Darstellung derselben benutzt. Aus einer Kohle, welche Metalloxyde aus Lösungen aufgenommen hat, können diese durch Behandeln der Kohle mit starker Säure wieder ausgezogen werden. Entfuselt man schwachen Weingeist mit Kohle, so giebt die Kohle an starken Spiritus das Fuselöl wieder ab; eben so beim Erhitzen.

Man glaubte früher, die fragliche Wirkung der Holzkohle, namentlich die entfärbende, welche von Lowitz zuerst beobachtet wurde, sei eine specifische, der Holzkohle allein angehörende, später erkannte man, dass sie auch andere Kohlenarten ausüben, z. B. die Knochenkohle, und jetzt wissen wir, dass sie, eben weil sie Flächenwirkung, allen unlöslichen Körpern zukommt. So wirken Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat und namentlich gefälltes Schwefelblei ausserordentlich entfärbend (Filhol[1]). Wegen der Indifferenz der Kohle, das heisst, weil die Kohle nicht chemisch einwirkt, eignet sie sich aber vorzugsweise für den Zweck, kann sie unter fast allen Umständen benutzt werden; Thonerdehydrat ist z. B. in sauren Flüssigkeiten nicht anwendbar, weil es von Säuren gelöst wird.

Wenn man Kohle, die zum Entfärben gedient hat, glüht, so zeigt sich, dass sie dadurch nur eine sehr geringe entfärbende Wirkung wieder erlangt. Dies kommt daher, dass sich auf ihr, in Folge der Verkohlung der absorbirten organischen Substanzen, eine glänzende Kohle ablagert, von der Art der Zuckerkohle oder Leimkohle, welche gar keine oder doch nur eine geringe entfärbende Wirkung hat und welche die Poren

[1]) Pharm. Centralblatt 1852. S. 211.

der Holzkohle verstopft. Aus gleichem Grunde ist die Holzkohle aus saftreichen und harzigem Holze sehr wenig wirksam.

In manchen Fällen und besonders nach längerer Zeit vermag die Kohle auf die aufgenommenen Substanzen auch chemisch zu wirken, wahrscheinlich wegen inniger Berührung damit, so reducirt sie z B. nach einiger Zeit das Bleioxyd zu metallischem Blei (Graham). Eine chemische Wirkung zeigt sich auch wenn die Kohle glühend in manche Metalllösungen gebracht wird, sie reducirt die Metalle, diese schlagen sich mit dem ihnen eigenen Glanze auf die Kohle nieder. Nach Monde[1]) wirkt frisch ausgeglühte Kohle selbst in der Kälte reducirend auf die Lösungen mancher Metallsalze, z. B. auf die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd.

Ausser zu den im Vorstehenden angedeuteten Zwecken dient die Holzkohle zur Bereitung des Schiesspulvers, das ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle ist, ferner als äusserst kräftiges, am häufigsten benutztes Reductionsmittel, indem ihr Kohlenstoff bei hinreichend hoher Temperatur fast allen Sauerstoffverbindungen, so namentlich den Metalloxyden, den Sauerstoff entzieht, sich mit diesem zu Kohlensäure und Kohlenoxyd verbindet, endlich aber wird sie, und zwar in grösster Menge, als Heizmaterial benutzt.

Weshalb verwendet man das Holz nicht stets ohne weiteres als Heizmaterial, sondern verkohlt man es oft, um die Kohle als Heizmaterial zu verwenden? Die Verkohlung des Holzes bezweckt vorzüglich, die Menge des Brennstoffs im Volumen zu erhöhen. Die Kohle enthält nämlich weit mehr brennbare, also wärmegebende Substanz, als das Holz bei gleichem Volumen enthält; man ist also im Stande, durch die Kohle eine weit beträchtlichere Masse von Brennstoff in einen Feuerraum zu bringen. Die Kohle eignet sich deshalb zur Erzeugung sehr intensiver Hitze, in den Fällen, wo solche nicht durch die Flamme eines Holzfeuers hervorgebracht werden kann. Es kommt ferner in Betracht, dass die Wärme, welche bei dem Verbrennen des Holzes sich entwickelt, das in dem Holze schon vorhandene Wasser und die bedeutende Menge des aus dem Sauerstoff und Wasserstoff des Holzes entstehenden Wassers zu verdampfen hat, dass sich diese Wärme also auf eine weit grössere Menge Substanz vertheilt, als dies bei der Kohle der Fall ist.

Die Holzkohle wird aus dem Holze, theils nach dem Zwecke, für welchen sie dienen soll, theils aus anderen Gründen, nicht immer auf gleiche Weise dargestellt. Die bekannteste Verkohlungsart des Holzes ist die Verkohlung in Meilern, welche die sogenannte Meilerkohle liefert. Ein Meiler ist ein aus sorgfältig gestellten und gelegten Holzscheiten und Holzstücken aufgebauter Kegel, der eine poröse Decke aus Erde und Kohlenklein erhält. Fig. 211 zeigt das Aeussere, Fig. 212 den Durchschnitt eines Meilers.

Man entzündet den Meiler in der Mitte über der Sohle, entweder durch einen beim Aufbau ausgesparten senkrechten Schacht (Quandelschacht)

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII. S. 255. Ueber die Wirkung der Kohle auf Lösungen vergleiche noch Weppen: Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LV. S. 241 Bd. LIX. S. 354; Lazowsky: Pharm. Centralblatt 1848. S. 319; Guthe und Harms: Archiv für Pharm. Bd. LXIX. S 121 (Lösung einer Preisaufgabe). Graham und Hofmann: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 39.

oder (in hiesiger Gegend immer) durch einen, über die Sohle, von dem Umfange nach der Mitte hinlaufenden ausgesparten Canal (Zündgasse), in-

Fig. 211.

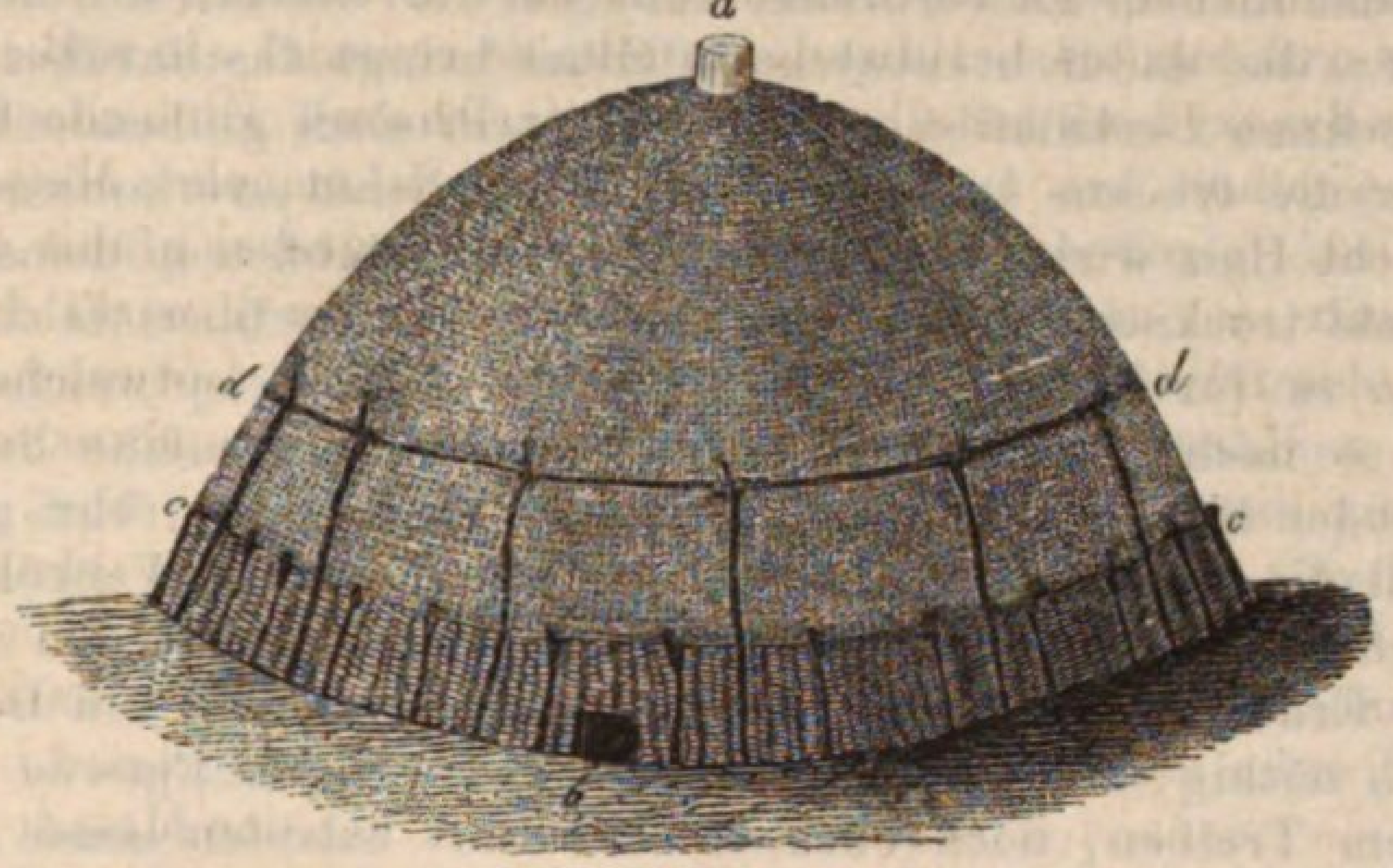
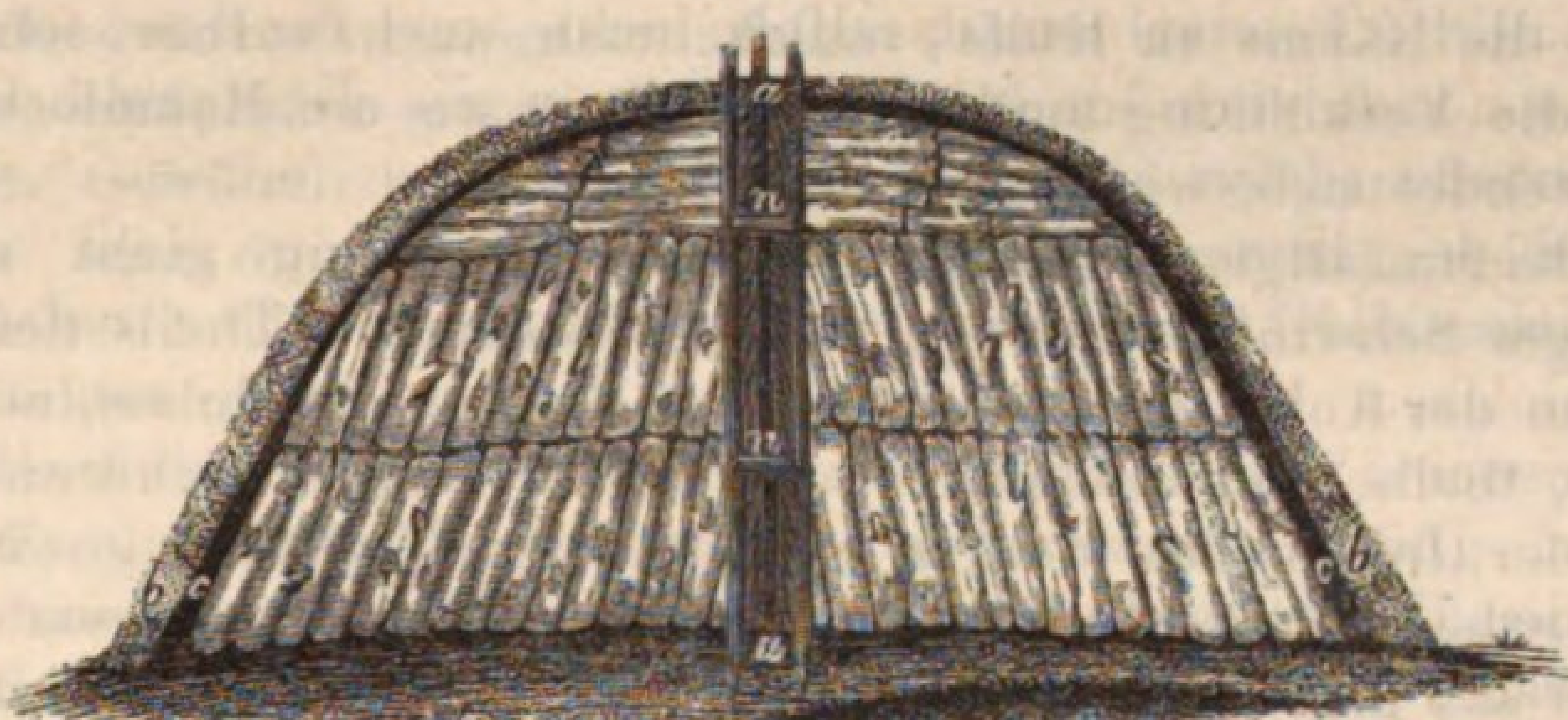


Fig. 212.



dem man mittelst einer vorn gespaltenen Stange einen brennenden Spahn harzigen Holzes einschiebt. Selbstverständlich sind an die Entzündungsstelle leicht feuerfangende Spähne gelegt und um dieselben leicht entzündliches Holz, namentlich die unvollständig verkohlten Stücken von einem früheren Meiler, die Brände.

Die Verkohlung wird nun so geleitet, dass sie allmälig von Innen nach Aussen fortschreitet. Dazu dient die Decke, welche man da dichtet (durch Schlagen) und verstärkt, wohin der Zug des Feuers nicht gehen soll, in welche man Oeffnungen (Räume) stösst, da, wohin das Feuer wirken soll. Der Zug geht anfangs von Unten nach Oben, dann drückt man ihn mehr und mehr herab, so dass er schliesslich horizontal über die Sohle hingeht. Man dichtet und verdickt nämlich die Decke zuerst oben, an der Haube des Meilers, dann immer weiter nach abwärts, und stösst nach und nach, immer tiefer am Meiler, Räume in die Decke. Die Farbe und Beschaffenheit des Rauchs lassen den Gang der Verkohlung deutlich erkennen. Anfangs ist der Rauch grau, schwer, reich an Wasserdampf, dann wird er gelblich, theerhaltig, später mehr und mehr blau [1]). Wo und

[1]) Eine Cigarre zeigt an dem brennenden Ende den blauen Rauch, an dem andern Ende den grauen Rauch.

wenn leichter hellblauer Rauch zum Vorschein kommt, oder gar Flamme, muss der Meiler mehr gedeckt und müssen die Räume geschlossen werden.

Wie der Vorgang im Meiler bei der Verkohlung ist, kann man sich leicht veranschaulichen. Es verbrennt zunächst im Inneren des Meilers ein Antheil Holz; die dadurch entwickelte Hitze bringt das darüber liegende Holz zur trocknen Destillation, deren starres Product glühende Kohle ist, die ihrerseits die trockne Destillation weiter ausdehnt, verkohlend auf die nächste Schicht Holz wirkt, und so fort. Die auftretenden glühenden flüchtigen Producte trocknen nach und nach das Holz aus, über welche sie gehen, bereiten es für die Verkohlung vor und bilden, entweichend, den Rauch. Ist so nach einiger Zeit im Inneren des Meilers eine bedeutende Masse glühender Kohle entstanden, so kann der Luftzug sehr gemässigt werden, weil die Hitze dieser glühenden Kohlenmasse die Verkohlung des über ihr befindlichen Holzes bewerkstelligt. Man bewirft den Fuss des Meilers mit Erde, während man diesen anfangs frei liess von Decke, und dichtet, wenn nöthig, die Decke. Wollte man in dieser Periode der Verkohlung, dem Treiben, noch eben so viel Luft zutreten lassen, wie anfangs, so würde sehr viel Kohle unnütz verbrennen, ja der ganze Meiler in Flammen aufgehen. Schliesslich kommt man der vollständigen Verkohlung durch die Räume zu Hülfe, welche man auch vorher schon da einstösst, wo die Verkohlung zurückbleibt; denn wo ein Raumloch gestossen ist, dahin wendet sich, wie gesagt, das Feuer.

Das gleichmässige Fortschreiten der Verkohlung giebt sich durch gleichmässiges Schwinden des Meilers zu erkennen. Theils deshalb, weil das Volumen der Kohle etwas geringer ist, als das des Holzes, aus welchem sie entsteht, theils, und besonders deshalb, weil Kohle verbrennt, vermindert sich der Inhalt des Meilers während der Verkohlung, und da die Decke nachgebend, beweglich, ist, so sinkt diese nach, und zwar gleichmässig, das ist so, dass die Gestalt des Meilers wesentlich erhalten bleibt, wenn die Verkohlung im Inneren gleichmässig fortschreitet. Wo die Decke nicht nachsinkt, ist entweder die Verkohlung zurückgeblieben, oder haben sich die Holzstücken so gelegt, dass sie nicht nachsinken, dass sie gewölbeartig über hohlen Räumen liegen. Ob das eine oder andere der Fall ist, erkennt der Köhler beim Anschlagen mit einem hölzernen Hammer, an dem Tone. In dem ersteren Falle muss der Zug nach der betreffenden Stelle geleitet werden, durch Einstossen von Räumen; in dem letzteren Falle muss die Decke entfernt, die Höhlung zerstört, und Holz nachgegeben, die Decke dann wieder gebildet werden. Dies Nachgeben von Holz, um die Gestalt des Meilers zu erhalten, heisst das Füllen, fände es nicht statt, so würde um den hohlen Raum herum ein grosser Theil der Kohle verbrennen, auch bald die Decke einfallen, die Regulirung des Feuers unmöglich werden. Es wird das Füllen deshalb stets auch in der ersten Periode der Verkohlung und zwar wiederholt vorgenommen, um das untere, in der Mitte des Meilers, verbrannte Holz zu ersetzen, den dadurch entstandenen hohlen Raum auszufüllen. Man nimmt die Decke an der Haube weg, stösst das über der Höhlung liegende Holz und die Kohle hinab und giebt Holz auf.

Die Verkohlung ist zu Ende, wenn aus den schliesslich am Fusse des Meilers angebrachten Räumen (den Fussräumen) hellblauer Rauch und nicht leuchtende Flamme sich zeigt. Wollte man nun den Meiler, noch so

gut bedeckt, stehen lassen, so würde auch nach und nach die Kohle vollständig verglimmen, er würde nicht von selbst erlöschen; man zieht deshalb nach etwa 24 Stunden die glühenden Kohlen und löscht sie mit Wasser. Dabei sortirt man zugleich die Kohlen nach der Grösse und beseitigt die Brände, die unvollständig verkohlten Holzstücken, welche sich stets finden, und an ihrer braunen Farbe und Schwere zu erkennen sind.

Abgesehen von der sorgfältigen Schichtung und Stellung des Holzes im Meiler ist von dem grössten Einflusse auf den Gang der Verkohlung, wie leicht einzusehen, die Beschaffenheit der Decke, sie darf weder zu dicht, noch zu porös sein. Eben so beeinflusst die Beschaffenheit der Stelle, auf welcher der Meiler errichtet wird, die Verkohlung sehr bedeutend; sie darf nicht feucht sein und muss ebenfalls einen gewissen Grad von Porosität besitzen. Ohngeachtet der Decke wirkt Wind in hohem Grade auf den Meiler ein; man legt diesen deshalb an einer geschützten Stelle an, wenn dies möglich, oder umstellt ihn an der Windseite mit Windschauern, beweglichen Wände aus Flechtwerk, Zweigen oder Reisig, auch wohl mit Reisigbündeln.

Der Verkohlung in Meilern am nächsten steht im Principe die Verkohlung in gemauerten Räumen, in sogenannten Meileröfen, in die man durch Oeffnungen Luft geregelt eintreten lassen kann. Da hier die bewegliche Decke fehlt, also grosse lufthaltige Räume entstehen, so verbrennt mehr Kohle. Gewöhnlich findet die Verkohlung in solchen Oefen nur dann statt, wenn man die auftretenden flüchtigen Zersetzungsproducte durch Röhren ableitet und aus denselben das Verdichtbare (Holzessig und Holztheer) verdichtet.

Für die Fabrikation von Schiesspulver, wo eine Verunreinigung der Kohle mit Sand Gefahr bringen würde, verkohlt man häufig das Holz auf die Weise, dass man dasselbe, in Stücken gespalten oder in dünneren Aesten, in gusseisernen Kesseln anzündet, welche in die Erde gegraben sind. Sobald die Flamme erlöschen soll, wirft man von Neuem Holz nach, bis die Kessel mit glühender Kohle gefüllt sind. Dann bedeckt man die Kessel mit eisernen gut schliessenden Deckeln, in denen sich kleine Oeffnungen befinden, durch welche die noch auftretenden flüchtigen Producte entweichen können. Das Wesen dieser Art der Verkohlung ist oben Seite 1009 erläutert; die Flamme des Holzes schützt die zurückbleibende Kohle vor der Verbrennung.

Auch bei gänzlichem Ausschluss der Luft, durch wirkliche trockne Destillation, wird das Holz verkohlt, wobei man natürlich die flüchtigen, condensirbaren Destillationsproducte gewinnt. Das Holz kommt in aufrechtstehende oder liegende eiserne Cylinder, welche von der Flamme einer Feuerung umspielt werden. Bei dieser Verkohlung ist es begreiflich möglich, die Kohle in beliebig niedrigerer Temperatur darzustellen, so z. B. für die Schiesspulverfabrikation die sogenannte Rothkohle. Jetzt geschieht vielfach diese Verkohlung durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die liegenden Cylinder. Bei Schiesspulver, II, 2, S. 198 u. f., ist von der Bereitung der Kohle für dasselbe ausführlich die Rede.

Der Ertrag an Kohle ist begreiflich nach der Natur des Holzes, dessen Feuchtigkeitsgehalt, der Art und Weise der Verkohlung und der Sorgfalt, mit welcher verkohlt wird, verschieden, beträgt etwa 20 bis 25 Proc. vom Gewichte des Holzes bei der Meilerverkohlung, 26 bis 27 Proc. bei

der Verkohlung in Cylindern durch überhitzten Wasserdampf. Die Verkohlung in Meilern liefert eine dichtere Kohle, als die Verkohlung durch trockne Destillation, jedenfalls in Folge der höheren Temperatur in den Meilern. Aus diesem Grunde hat die Meilerkohle den Vorzug als Brennmaterial und besonders die Kohle aus hartem Holze, deren Maassgewicht sich zu dem Maassgewichte der Kohle aus weichem Holze etwa wie 3 : 2 verhält.

Da die gewöhnliche schwarze Holzkohle nur höchstens bei Rothglühhitze dargestellt wird, so muss dieselbe, nach Früherem, noch eine bedeutende Menge Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, noch weit davon entfernt sein, aus reinem Kohlenstoff zu bestehen. Werther fand in der Meilerkohle aus verschiedenen Holzarten 87,4 bis 91 Proc. Kohlenstoff, 3 bis 2,6 Proc. Wasserstoff, 7,5 bis 4,5 Proc. Sauerstoff, 1,5 bis 3,5 Proc. Asche. Violette in Kesselkohle aus einer Schiesspulverfabrik 74 bis 83 Proc. Kohlenstoff, 4 bis 3 Proc. Wasserstoff, 22 bis 15 Proc. Sauerstoff; in Cylinderkohle 70,5 bis 75,5 Proc. Kohlenstoff, 4,3 bis 2,5 Proc. Wasserstoff, 26 bis 20 Proc. Sauerstoff, Kahl [1]) in Cylinderkohle, aus Faulbaumholz, je nach der Lage der Holzstücke im Cylinder, 82 bis 91 Proc. Kohlenstoff, 3,3 bis 2 Proc. Wasserstoff, 13,5 bis 5 Proc. Sauerstoff, 1,4 bis 1,5 Proc. Asche; in mit überhitztem Wasserdampfe (350° C.) im Cylinder dargestellten Faulbaumholzkohle 75 bis 76 Proc. Kohlenstoff, 4 Proc. Wasserstoff, 19,5 bis 18,5 Proc. Sauerstoff, 1,3 bis 1,5 Proc. Asche.

Knochenkohle (Beinschwarz, Spodium). — Wie das Holz bei der Verkohlung seine Structur unverändert beibehält, so auch die Knochen. Die Verkohlung der Knochen geschieht in eisernen Töpfen, die man in einem durch Flammenfeuer geheizten Ofen zu Säulen übereinanderstellt, oder in stehenden eisernen Cylindern, oder in liegenden eisernen Cylinder-Retorten. Da die weggehenden flüchtigen Producte höchst übelriechend sind, entweichend also die Umgebung im hohen Grade belästigen, so muss man dieselben bei der Verkohlung in Oefen über eine Feuerung leiten, um sie zu verbrennen (Seite 812). Bei der Verkohlung in Cylindern und Retorten leitet man sie zweckmässig in die Feuerung für die Cylinder und Retorten selbst, benutzt man sie also zum Heizen. Früher wurde das Verdichtbare aus denselben verdichtet, liess man sie durch Reihen von Fässern hindurchgehen, in denen sich der stinkende Knochentheer und das Theerwasser, eine ammoniakalische wässrige Flüssigkeit, ansammelte, welche letztere zur Bereitung von Salmiak diente. Seitdem die Gasbeleuchtung sich so sehr verbreitet hat, ist das Gaswasser der Gasanstalten das Hauptmaterial für Salmiak geworden (II, 2, Seite 428).

Die Knochen enthalten im ausgetrockneten Zustande ohngefähr $^1/_3$ ihres Gewichts organische Substanz, den Knochenknorpel, $^2/_3$ ihres Gewichts anorganische Substanz, die Knochenerde, welche sehr überwiegend aus phosphorsaurem Kalk besteht (Seite 812). Daher kommt es, dass in den schwarz gebrannten Knochen, in der Knochenkohle, die Kohle mit fast dem Zehnfachen ihres Gewichts Knochenerde gemengt ist. Der Knorpel ist stickstoffhaltig, also die Kohle desselben auch stickstoffhaltig.

In Folge der äusserst grossen Zertheilung der Kohle der verkohlten

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 385.

Knochen, durch die Knochenerde, besitzt die Knochenkohle in hohem Grade das bei der Holzkohle besprochene Absorptionsvermögen für aufgelöste Stoffe, das heisst die Eigenschaft, aus Lösungen Stoffe wegzunehmen. Zum Entfärben von Flüssigkeiten, namentlich der Zuckersäfte in den Zuckerfabriken, wird sie in sehr ausgedehntem Maasse benutzt und für diesen Zweck vorzugsweise bereitet. Man filtrirt die Säfte heiss durch die grobkörnige Kohle in hohen aufrechtstehenden Cylindern. Dass sich die Wirkung der Kohle nicht auf Farbestoffe beschränkt, ergiebt sich aus Früherem. Die Knochenkohle nimmt z. B. Kalk aus Kalkwasser oder kalkhaltiger Zuckerlösung vollständig weg, was in den Zuckerfabriken ebenfalls von grosser Bedeutung ist, entzieht dem Brunnenwasser die Erdsalze (Bosse), absorbirt Jod aus seiner Lösung in Jodkalium, Metalloxyde aus Lösungen ihrer Salze, Bitterstoffe, Alkaloide. Auf Alkalien und Alkalisalze, auch Zucker, wirkt sie nicht oder doch nur unbedeutend.

Ausser als Entfärbungsmittel dient die Knochenkohle im feingepulverten Zustande als schwarze Farbe (gebranntes Elfenbein, *Ebur ustum nigrum*), sie ist namentlich die Farbesubstanz für die Schuhwichse.

Wird die Knochenkohle mit verdünnter Salzsäure behandelt, so löst diese die Knochenerde auf und es bleibt die Kohle des Knorpels in höchst feiner Zertheilung zurück. Auf diese Weise von der Knochenerde befreite Knochenkohle dient zum Entfärben von Flüssigkeiten, für welche die gewöhnliche Knochenkohle nicht anwendbar ist, z. B. für saure Flüssigkeiten, welche die Knochenerde lösen würden.

Dass die Knochen bei der Verkohlung nicht schmelzen und daher eine Kohle liefern, welche nicht glänzend, blasig, sondern matt, porös ist, ohngeachtet der Knorpel der Knochen, aus welchem doch die Kohle entsteht, wenn er für sich verkohlt wird, schmilzt und daher eine blasige, glänzende, nicht absorbirende, nicht entfärbende Kohle giebt, hat darin seinen Grund, dass der Knorpel mit einer so bedeutenden Menge der nicht schmelzbaren Knochenerde gemengt ist. Diese trennt die Theilchen des Knorpels, verhindert deren Zusammenschmelzen. Darin liegt ein Fingerzeig zur Darstellung von absorbirender Kohle aus schmelzenden organischen Substanzen. Wenn man möglichst eisenfreien Thon sehr innig mit Theer oder feinem Pulver von backenden Steinkohlen mengt und das Gemenge verkohlt, so resultirt eine poröse, matte, absorbirende Kohle, ein Gemenge von gebranntem porösen Thon und fein zertheilter Kohle. Auch der Kohle aus nicht schmelzenden organischen Substanzen lässt sich auf diese Weise grössere Zertheilung geben; eine sehr wirksame Kohle liefert z. B. ein Gemenge von Braunkohlen und Thon.

In grösster Zertheilung wird die Kohle aus schmelzenden organischen Substanzen erhalten, wenn man dieselben, gemengt mit schmelzenden anorganischen Substanzen verkohlt, und sind diese letzteren in Wasser löslich, so kann man sie durch Wasser nach der Verkohlung entfernen, um die reine Kohle zu gewinnen. Wird z. B. Blut unter Zusatz von kohlensaurem Alkali eingedampft, der Rückstand verkohlt und ausgelaugt, so bleibt sehr zarte Blutkohle zurück. Da diese Kohle Eisen aus dem Blute enthält, so muss man sie, nachdem sie ausgelaugt ist, mit Salzsäure digeriren, um das Eisen zu entfernen, dann nochmals mit Wasser auswaschen und schliesslich ausglühen. Löst man Hornspähne in kochender Aetzlauge, dampft man die Lösung ein, glüht man den Rückstand und laugt

man ihn aus, so bleibt ebenfalls sehr zarte Kohle zurück. In den Laboratorien bereitet man sich nach diesem Principe sehr kräftig entfärbende Kohle. Die aus der Knochenkohle, durch Behandlung mit Salzsäure abgeschiedene, von Knochenerde freie Kohle soll an Wirksamkeit bedeutend gewinnen, wenn man sie mit kohlensaurem Kali glüht; wodurch kann ich nicht sagen.

Russ (Kienruss, Lampenruss). — Drückt man die Flamme einer einfachen Oellampe, oder eine Kerzenflamme, oder Gasflamme, mit einem Porzellanteller nieder, das heisst, hält man einen Porzellanteller horizontal in eine solche Flamme, so wird der Teller geschwärzt, es setzt sich Russ an denselben an, er berusst. Ist die Flamme eine Spiritusflamme, so berusst der Teller nicht. Dies beweist doch offenbar, dass in den ersteren Flammen Russ vorhanden ist, in der Spiritusflamme nicht. In der That, in jeder leuchtenden Flamme befindet sich Russ in glühendem Zustande und von diesem hängt das Leuchten ab; in einer nicht leuchtenden Flamme ist glühender Russ nicht vorhanden. Hat die Luft ungehindert und in hinreichender Menge Zutritt zu einer leuchtenden Flamme, so verbrennt der Russ im äussersten Saume der Flamme; tritt Luft nicht in erforderlicher Menge hinzu, so kann der Russ nicht vollständig verbrennen, so entweicht ein Theil unverbrannt, die Flamme wird russend. Eben so macht Abkühlung der Flamme, unter die Temperatur, welche zum Verbrennen des Russes nöthig ist, die Flamme russend. Der in die Flamme gehaltene Teller wirkt sowohl auf die eine, als auch auf die andere Weise; er hindert das Aufsteigen der heissen Gase der Flamme, hindert dadurch, dass der Flamme von unten Luft zuströmt, und er kühlt die Flamme unter die Verbrennungs-Temperatur des Russes ab.

Erhitzt man Terpentinöl, Paraffin, Harz, in einem Platinlöffel bis zur Entzündung, so verbrennen sie mit leuchtender Flamme und Russ in grossen Flocken steigt aus der Flamme auf und fliegt im Zimmer umher. Spiritus in gleicher Weise entzündet, verbrennt mit wenig leuchtender Flamme und ohne dass Russ entsteht.

Unter welchen Umständen ist nun eine Flamme leuchtend und russend? Jede leuchtende und russende Flamme ist die Flamme von brennbaren Gasen oder Dämpfen, welche im Volumen viel Kohlenstoff enthalten, meistens von Kohlenwasserstoffen, die mehr als die Hälfte ihres Volumens Kohlenstoffdampf enthalten. Je reicher an Kohlenstoff das Gas oder der Dampf ist, desto leichter und stärker russt die Flamme. Terpentinöl, Paraffin und dergleichen kohlenstoffreiche Körper geben einen so kohlenstoffreichen Dampf, dass selbst, wenn dieselben bei ungehindertem Zutritte von Luft verbrennen, der Kohlenstoff nicht vollständig verbrennt, sondern die Flamme stark russt. Führt man mehr Luft zu, durch einen Blasebalg, oder auf andere Weise, so verbrennen sie ohne Bildung von Russ. Eine Oelflamme russt unter gewöhnlichen Umständen nicht, weil der brennende Dampf kohlenstoffärmer ist; sie wird russend, wenn man den Zutritt der Luft mässigt, z. B. wie oben angegeben, durch einen darüber gehaltenen Teller. Eine Spiritusflamme russt auch in letzterem Falle nicht, weil der Spiritusdampf verhältnissmässig arm an Kohlenstoff ist, also die Luft nur eine verhältnissmässig kleine Menge von Kohlenstoff zu verbrennen hat;

der Kohlenstoff ist in demselben gleichsam sehr verdünnt, zu einem grossen Volumen ausgedehnt.

Dass der Russ in einer leuchtenden Flamme schon vorhanden ist, zeigt eben das Leuchten der Flamme, ferner auch der Umstand, dass das Leuchten aufhört, wenn man den Russ in der Flamme verbrennt, indem man in die Flamme Luft bringt. Dies ist z. B. der Fall bei den Bunsen'schen Gasbrennern, in denen sich das Leuchtgas mit Luft mischt und dann mit nicht leuchtender Flamme verbrennt. Wie kommt der Russ in die Flamme, wie entsteht der Russ? Ueber die Ursache der Ausscheidung von Russ in der Flamme sind die Ansichten getheilt. Man glaubt entweder, dass in kohlenstoffreichen Gasen und Dämpfen die brennbaren Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff nicht gleichzeitig verbrennen, sondern dass der Wasserstoff vor dem Kohlenstoff verbrenne, der letztere sich äusserst fein zertheilt, als Russ, in der Flamme ausscheide und diese leuchtend, eventuell russend mache, oder man glaubt, dass die kohlenstoffreichen Gase und Dämpfe (Kohlenwasserstoffe) durch die Hitze der Flamme in kohlenstoffärmere Gase und Kohlenstoff (Russ) zerlegt werden. Nach der letzteren Ansicht, welche O. Kersten [1]) unbedingt für die richtige hält, ist daher die Flamme eines kohlenstoffreichen Gases oder Dampfes, die Flamme eines kohlenstoffarmen Gases, in welcher sich der durch Zersetzung als Russ abgeschiedene Kohlenstoff glühend befindet. Auffallend bleibt es dann immer, dass sich aus stark leuchtendem Leuchtgase und schwerem Kohlenwasserstoffgase, wenn man dieselben durch eine glühende Glasröhre leitet, nicht Russ ausscheidet, während aus schwerem Kohlenwasserstoffgase und Terpentinöldampf der Kohlenstoff als Russ frei wird, wenn man denselben den Wasserstoff durch Chlor entzieht (s. Kohlenwasserstoff; auch S. 31) [2]).

Für die Praxis der Russbereitung ist es ganz gleichgültig, ob der Russ auf die eine oder andere Weise entsteht; man erhält Russ, wenn man kohlenstoffreiche und wasserstoffreiche, aber sauerstoffarme oder sauerstofffreie organische Substanzen, wie Harze, harziges Holz, Theer, Terpentinöl u. s. w. bei mangelhaftem Zutritte der Luft verbrennt. Sauerstoffreiche organische Substanzen geben deshalb keinen Russ, weil der bei deren Verbrennung entstehende Wasserdampf sich den gleichzeitig entstehenden brennbaren Gasen oder Dämpfen beimengt, diese verdünnt, den Kohlenstoffgehalt im Volumen also vermindert.

Ein Russ von vorzüglicher Beschaffenheit resultirt, wenn man über die Flamme, oder vielmehr in die Flamme, einer mit Terpentinöl gespeisten einfachen Lampe, die man sich aus jedem Fläschchen und einem Dochte darstellen kann, eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale stellt. Dicke Klumpen des zartesten Russes setzen sich an den Boden der Schale an, wenn die Flamme die passende Grösse und die Schale die passende Stellung hat; man streicht sie von Zeit zu Zeit mit einer Federfahne ab. Das Wasser hält die Schale kühl, es wird daher erneuert, wenn es warm geworden, oder man lässt es unausgesetzt zufliessen und abfliessen. In gleicher Weise gewinnt man Russ, wenn man über den Flammen einer Reihe

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 290.

[2]) Mischt man 2 Vol. schweres Kohlenwasserstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas in einem Cylinder und entzündet man das Gemisch, so scheidet sich ebenfalls Russ aus. Mit Luft, anstatt Sauerstoff, ist keine Ausscheidung zu erlangen, auch nicht, wenn man Leuchtgas, gemengt mit Luft, durch eine glühende Röhre leitet.

von Lampen, die mit kohlenstoffreichem Material gespeist sind, eine eiserne Walze sich drehen lässt, oder wenn man die Flammen solcher Lampen an Blechdeckel schlagen lässt.

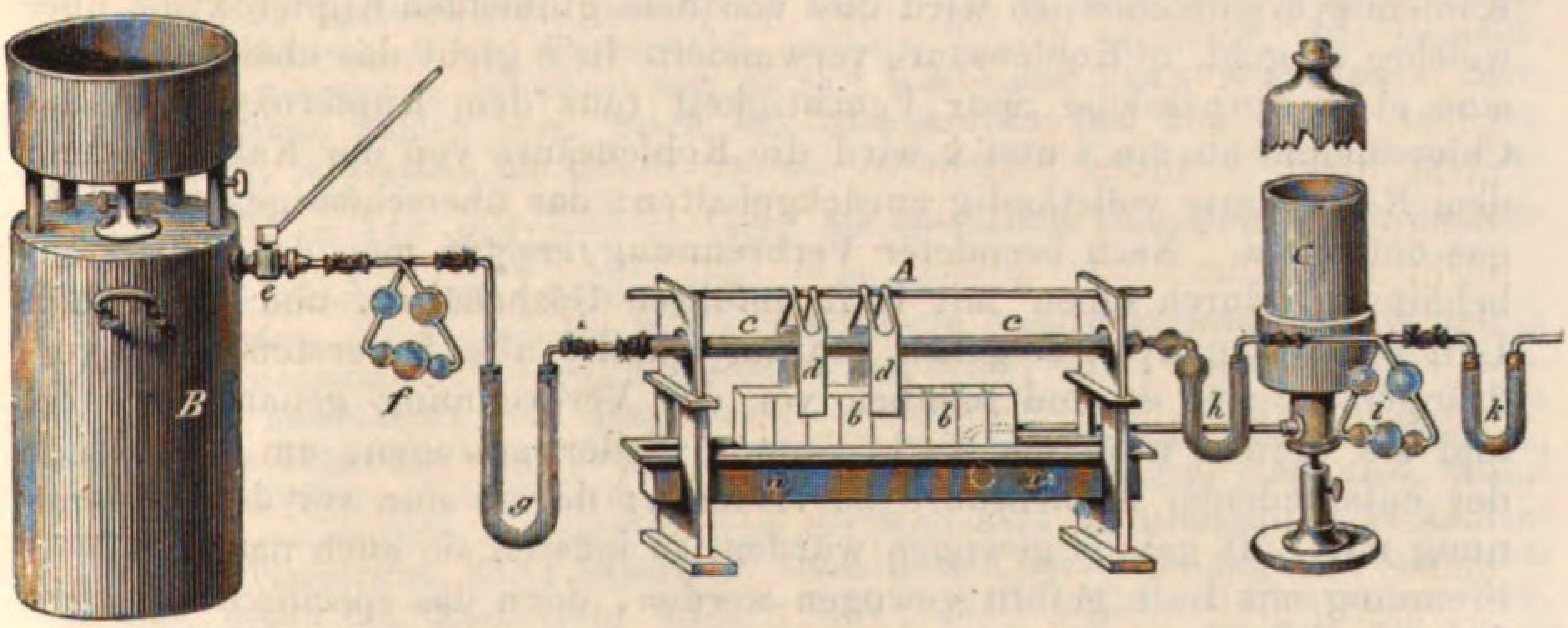
Der gewöhnliche Russ des Handels, der sogen. Kienruss, wird durch Verbrennen von harzreichem Holze (Kienholze) und Abfällen vom Ausschmelzen des Fichtenharzes, ferner von Theer, auch fetten, russenden Steinkohlen gewonnen. Die Anlagen zum Kienrussbrennen sind sehr verschieden, aber stets auf das oben erwähnte Princip gegründet. Die einfachste Vorrichtung ist die, welche, nach Fremy und Pelouze, in einer Gegend Frankreichs im Gebrauch ist. Man verbrennt nämlich Harzabfälle in einer hölzernen Kammer, deren Wände mit grobem Zeug bekleidet sind. Die harzigen Substanzen befinden sich in irdenen oder eisernen Gefässen, man zündet sie an und schliesst dann die Kammer. Der Russ hängt sich an das Zeug an. Es liegt auf der Hand, wie feuergefährlich diese Vorrichtung ist. — Gewöhnlich werden die Substanzen ausserhalb der Russkammer in einem kleinen überwölbten (meist ganz rohen) Feuerraume verbrannt, der durch einen gemauerten Canal mit der Russkammer in Verbindung steht. Oft ist der Eingang des Canals selbst die Feuerstätte. Die russgebenden Substanzen werden, je nach deren Beschaffenheit, entweder unmittelbar auf der Sohle des Ofens, oder in eisernen Kesseln, welche durch eine Feuerung erhitzt werden, verbrannt. Der russige Rauch zieht durch den Canal in die Kammer, er setzt in dem Canale die verflüchtigten, nicht verbrannten theerartigen Producte, gemengt mit Russ, als sogenannten Glanzruss ab, der leichte lockere Russ gelangt in die Kammer. Sinnreich ist die Vorrichtung, die Gase aus der Kammer entweichen zu lassen, wie es ja zur Erzeugung des Zuges nothwendig ist, ohne dass doch der feine leichte Russ mit weggeführt wird. Die Decke der Kammer ist nämlich nicht dicht, sondern besteht aus einer Pyramide (Trichter) von grobem Zeuge (am besten Flanell), das als Filtrirvorrichtung wirkt, zwar die Gase, nicht aber Russ hindurchlässt. Von Zeit zu Zeit klopft man an das Zeug, damit der Russ abfalle, die Maschen offen bleiben. Die Pyramide ist an einem, über eine Rolle gehenden Stricke aufgehängt, so dass man sie herablassen kann; sie streicht beim Herablassen den Russ von den Wänden der Kammer ab. In Frankreich sollen die Trichter von Blech sein, sie müssen dann natürlich oben eine Oeffnung haben. Auch mehrere, mit einander verbundene Kammern dienen jetzt wohl zum Sammeln des Russes; sie haben keine poröse Decke, sondern die letzte Kammer steht mit einem Zugschornsteine in Verbindung. Der Russ aus der letzten Kammer ist der zarteste. Anstatt der Kammern dienen auch senkrechte cylindrische Säcke, die abwechselnd oben und unten durch weite Blechröhren mit einander in Verbindung stehen, ganz unten in einen Blechtrichter mit Schieber enden um sie von dem Russ zu entleeren.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Russ enthält, wenn er auch trocken erscheint, doch nicht unerheblich Feuchtigkeit, ausserdem Theeröl, eventuell, das heisst, je nach den Materialien, aus denen er bereitet, Ammonsalze. Durch vorsichtiges Ausglühen, nachdem man ihn festgestampft, kann er von diesen Beimengungen befreit werden. Kubel fand im Russ aus Terpentinöl (S. 1025), nachdem derselbe mit Aether ausgezogen und stark geglüht worden, 99 Proc. Kohlenstoff und 0,6 Proc. Wasserstoff.

Die tiefe Schwärze, die äusserste Zartheit und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien, welche der Russ mit den Kohlen theilt, machen denselben als schwarze Farbensubstanz im höchsten Grade werthvoll. Er ist das Farbematerial für die Buchdruckerfarbe und Steindruckerfarbe [1]; diese bestehen wesentlich aus gekochtem Leinöl und aus geglühtem Kienruss. Natürlich dient er auch zu anderen schwarzen Oelfarben. Die Farbesubstanz der chinesischen Tusche ist ebenfalls Russ und zwar für die vorzüglichsten Sorten der zarteste Russ, wie er durch Verbrennen von Oel u. s. w. resultirt. Es wird angegeben, dass man den ausgeglühten Russ mit Leimlösung zu einer plastischen Masse anfeuchte und diese presse und forme, aber das so erhaltene Fabrikat gleicht nicht genau der echten Tusche, hat namentlich nicht den bräunlichen Ton dieser [2]. Der Chemiker benutzt Russ als höchst zarte Kohle bei Reductionen, auch zum Ausfüttern von Tiegeln.

Aequivalent, Atomgewicht des Kohlenstoffs. — Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist von Dumas und Stas [3], so wie von Erdmann und Marchand [4] aus der Zusammensetzung der Kohlensäure berechnet worden und diese wurde mit grosser Genauigkeit auf die Weise ermittelt, dass sie gewogene Mengen von Kohlenstoff (Diamant und Graphit) so verbrannten, dass das Gewicht der entstandenen Kohlensäure bestimmt werden konnte. Fig. 213 zeigt einen für diese Verbrennung geeigneten Apparat.

Fig. 213.



In dem mit A bezeichneten Theile des Apparats ist cc eine Röhre aus streng flüssigem (schwer schmelzbarem) Glase, welche durch eine Reihe von Spiritusflammen zum lebhaften Rothglühen erhitzt werden kann. Die Röhre liegt auf einer schmalen Rinne aus dünnem Eisenblech, die mit gebrannter Magnesia bestreut ist, um das Anschmelzen des Glases zu verhindern. aa ist der Weingeistbehälter; in der Spalte desselben stehen, verschiebbar, die Dochthalter aus Blech, mit breiten platten Dochten; dd sind hängende Schirme, um die Hitze zusammenzuhalten. C ist ein

[1] Die Kupferdruckfarbe ist sogenanntes Frankfurter Schwarz, eine tief schwarze Kohle, aus Weinreben, Weintrestern u. s. w. (Böttger). — [2] Ueber Tusche siehe Varrentrapp im chemischen Wörterbuche. — [3] Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXII, S. 360. — [4] Ebend. Bd. XXIII, S. 159.

Weingeistreservoir zum Speisen des Weingeistbehälters, in welchem der Weingeist auf constantem Niveau erhalten wird [1]). Wo Gas zu Gebote steht, benutzt man jetzt eine Reihe von Gasflammen (Bunsen'schen) zum Erhitzen [2]) der Röhre, und eben so gut kann die Röhre auch in dem bekannten kastenförmigen Ofen (Seite 439) durch Kohlen erhitzt werden. Den letzteren wandten Dumas und Stas und Erdmann und Marchand an, und sie nahmen anstatt der Glasröhre eine Porzellanröhre.

In die Mitte der Röhre wird ein Nachen von Platin (oder Porzellan) geschoben, welcher die abgewogene Menge von Diamant oder Graphit enthält; vor und hinter dem Nachen kommt körniges Kupferoxyd. Nachdem die Röhre so beschickt ist, wird sie mit dem Gasbehälter *B*, der Sauerstoffgas über Kalkwasser enthält, in Verbindung gesetzt. Der mit einem langen Hebelarme versehene Hahn *e* gestattet, das Ausströmen des Gases zu regeln. Das Gas passirt, um es zu trocknen, den Kugelapparat *f*, welcher concentrirte Schwefelsäure enthält, hierauf die Röhre *g*, in welcher sich Stücken von Kalihydrat befinden, um etwaige Spuren von Kohlensäure zurückzuhalten, dann tritt es in die Verbrennungsröhre. Mit dem anderen Ende dieser Röhre ist eine Trockenröhre (Chlorcalciumröhre) *h*, ferner der mit concentrirter Kalilauge gefüllte Kugelapparat *i* und endlich die, Stücken Kalihydrat enthaltende Röhre *k* verbunden.

Man lässt nun äusserst langsam Sauerstoffgas durch die Röhre gehen, erhitzt diese dann zunächst an den Stellen, wo das Kupferoxyd liegt, bis dies glüht, dann an der Stelle, wo der Nachen steht. Der Diamant oder Graphit verbrennen in dem Gasstrome zu Kohlensäuregas und sollte etwas Kohlenoxyd entstehen, so wird dies von dem glühenden Kupferoxyde, über welches es geht, in Kohlensäure verwandelt. In *h* giebt das abziehende Gas eine etwa vorhandene Spur Feuchtigkeit (aus dem Kupferoxyd) an das Chlorcalcium ab, in *i* und *k* wird die Kohlensäure von der Kalilauge und dem Kalihydrate vollständig zurückgehalten; das überschüssige Sauerstoffgas entweicht. Nach beendeter Verbrennung ersetzt man den Sauerstoffbehälter *B* durch einen mit Luft gefüllten Gasbehälter, und lässt dann Luft durch den Apparat gehen, um aus *i* und *k* alles Sauerstoffgas zu verdrängen. *i* und *k* sind nämlich vor der Verbrennung genau gewogen, und sie werden nach der Verbrennung wieder gewogen, um die Menge der entstandenen Kohlensäure zu erfahren; da sie nun vor der Verbrennung mit Luft gefüllt gewogen wurden, so müssen sie auch nach der Verbrennung mit Luft gefüllt gewogen werden, denn das specifische Gewicht des Sauerstoffgases ist grösser als das der Luft. Nach der Verbrennung enthält der Nachen eine geringe Menge Asche aus dem Diamant und Graphit; ihr Gewicht wird bestimmt und in Abrechnung gebracht.

Sowohl die Verbrennungsversuche von Dumas und Stas, als auch die von Erdmann und Marchand, haben ergeben, dass 100 Kohlenstoff 366,7 Kohlensäure liefern, dass also die Kohlensäure in 100 besteht aus 27,27 Kohlenstoff und 72,73 Sauerstoff. Giebt man nun der Kohlensäure die Formel: CO_2, das heisst, glaubt man in der Kohlensäure 2 At. Sauerstoff (16) mit 1 At Kohlenstoff verbunden, und es sind dafür sehr triftige

[1]) Hess, Journ. f. prakt. Chem., Bd. XVII, S. 98; Erdmann und Marchand. Ebend. Bd. XXVII, S. 129.

[2]) Man erhält die geeigneten Gasöfen in Göttingen bei Apel.

Gründe vorhanden — es beträgt z. B. der Sauerstoffgehalt der Kohlensäure in denjenigen Kohlensäure-Salzen, welche man für die neutralen halten muss, das Doppelte des Sauerstoffs der Basen, — so berechnet sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs (C) zu 6, (H = 1), denn: 366,7 : 100 oder 72,73 : 27,27 = 16 (2 At. Sauerstoff) : 6. Wenn O = 100 ist es 75 [1]).

[1]) Auf dieselbe Weise, wie man durch Verbrennen des Diamants und Graphits die Menge der Kohlensäure erfährt, welche der Kohlenstoff liefert, erfährt man durch Verbrennen von Kohle, Russ, Steinkohle, Holz und aller organischen Verbindungen (Stärkmehl, Zucker, Gummi, Leim, Eiweiss, organische Säuren und Basen u. s. w.) die Menge der Kohlensäure, welche sie liefern, und da jetzt der Kohlenstoffgehalt der Kohlensäure genau bekannt ist, so ergiebt sich aus der erhaltenen Menge von Kohlensäure der Kohlenstoffgehalt dieser Substanzen (22 Kohlensäure = 6 Kohlenstoff). Schliesst man bei dem Abwägen der Substanz und bei dem Füllen der Röhre jede Spur von Feuchtigkeit aus, so kann auch der Wasserstoffgehalt der Substanzen ermittelt werden. Der Wasserstoff verbrennt nämlich zu Wasser, das in der Chlorcalciumröhre *h* zurückgehalten wird; man hat also nur nöthig, diese vor der Verbrennung und nach der Verbrennung zu wägen (9 Wasser = 1 Wasserstoff). Dies ist die sogenannte Elementar-Analyse organischer Körper, über welche das Nachstehende hier gesagt sein mag. Ist die Summe der Gewichte des so gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs gleich dem zur Verbrennung angewandten Gewichte der Substanz, so beweist dies, dass die Substanz nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht; fehlt etwas an dem Gewichte, so enthält die Substanz Sauerstoff und das Fehlende wird für Sauerstoff gerechnet. Einige Beispiele zur Erläuterung.

0,200 Grm. Paraffin lieferten bei der Verbrennung 0,627 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser. 0,627 Grm. Kohlensäure enthalten 0,170 Grm. Kohlenstoff; 0,261 Grm. Wasser enthalten 0,029 Grm. Wasserstoff. Die Summe des Kohlenstoffs und Wasserstoffs beträgt 0,199 Grm. (0,170 + 0,029), was so nahe 0,200 Grm. ist, dass man mit Gewissheit annehmen kann, das Paraffin sei nur eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, enthalte keinen Sauerstoff. Die procentische Zusammensetzung berechnet sich zu 85,7 Kohlenstoff, 14,3 Wasserstoff. Dividirt man diese Zahlen resp. durch das Atomgewicht des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, so ergeben die Quotienten das Atomverhältniss der beiden Elemente: Es ist: $\frac{85,7}{6} = 14,3$ und $\frac{14,3}{1} = 14,3$; die Quotienten sind gleich, das Paraffin enthält also gleiche Atome Kohlenstoff und Wasserstoff.

0,664 Grm. der organischen Säure, welche den Namen Weinsäure führt, gaben bei der Verbrennung 0,772 Grm. Kohlensäure und 0,2457 Grm. Wasser = 0,2105 Grm. Kohlenstoff und 0,0273 Grm. Wasserstoff. Die Summe beider Elemente ist 0,2378 Grm.; diese abgezogen von 0,664 Grm. nämlich der angewandten Menge Weinsäure, ergiebt als Differenz 0,4266 Grm., das ist die Menge Sauerstoff in 0,664 Grm. Weinsäure. Die procentische Zusammensetzung der Weinsäure ist demnach: 31,74 Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff, 64,14 Sauerstoff. Diese Zahlen durch die resp. Atomgewichte dividirt, geben die Quotienten: 5,29 — 4,11 — 8,01. Man ersieht aus denselben, dass die Zahl der Atome Sauerstoff doppelt so gross ist, als die Zahl der Atome Wasserstoff, und dass auf 8 Atome Sauerstoff und 4 Atome Wasserstoff 5,3 Atome Kohlenstoff kommen, auf 1 Atom Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff also 1,325 Atome Kohlenstoff. Um auch für die Kohlenstoffatome eine ganze Zahl zu erhalten, muss man diese Zahlen mit 3 multipliciren, die Producte werden: 3 — 6 — 4, das heisst, die einfachste Formel für die Weinsäure wird: $C_4\,H_6\,O_3$, die Säure enthält auf 4 Atome Kohlenstoff, 6 Atome Wasserstoff und 3 Atome Sauerstoff.

0,400 Grm. Tannenholz, als vollständig ausgetrocknete Sägespähne verbrannt, lieferten 0,7260 Grm. Kohlensäure, 0,216 Grm. Wasser = 0,198 Grm. Kohlenstoff und 0,024 Grm. Wasserstoff, ausserdem, als Rückstand im Nachen, 0,004 Grm. Asche. Für 100 des Holzes berechnet sich hieraus 49,5 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff, 43,5 Sauerstoff (Differenz), 1 Asche. Eine Formel wird daraus nicht berechnet, weil das Holz keine Substanz von constanter Zusammensetzung ist, sondern ein Gemenge von Holzfaser, Saftbestandtheilen u. s. w. Die Asche des Holzes enthält Kohlensäure an Alkalien gebunden, um den Betrag des Kohlenstoffs in dieser

Aus den specifischen Gewichten des Kohlensäuregases und des Sauerstoffgases lässt sich die Zusammensetzung der Kohlensäure und also das

Kohlensäure ist der Betrag des Kohlenstoffs des Holzes zu klein, der des Sauerstoffs zu gross. Unter Umständen ist es nöthig hierauf Rücksicht zu nehmen.

Auch ohne Sauerstoffgas lassen sich viele kohlenstoffhaltige Substanzen vollständig verbrennen, wenn man sie gemengt mit Kupferoxyd (oder chromsaurem Bleioxyd) in der Verbrennungsröhre erhitzt. Die Röhre ist dann hinten zu einer schräg aufwärts gerichteten, geschlossenen Spitze ausgezogen. Man bringt in die Röhre erst reines Kupferoxyd (resp. chromsaures Bleioxyd), dann die zu untersuchende Substanz, hierauf wieder etwas Kupferoxyd, bewerkstelligt die Mengung mittelst eines starken, vorn korkzieherförmig gewundenen Drahtes, füllt nun die Röhre mit körnigem Kupferoxyd und verbindet eine Chlorcalciumröhre und den Kugelapparat (Kohlensäureapparat) mit derselben.

Fig. 214 veranschaulicht die Sache; *a* die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, *m r* der Kohlensäureapparat. Die Verbrennungsröhre liegt hier in dem bekannten Ofen, kann aber selbstverständlich auch durch Gasflammen oder Spiritusflammen erhitzt werden. Zuerst wird der vordere Theil der Röhre erhitzt, wo sich

Fig. 214.



Kupferoxyd allein befindet, hierauf schreitet man mit dem Erhitzen allmälig nach hinten zu fort. Dazu dient der Schirm *g*. Der Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz werden durch den Sauerstoff des Kupferoxyds verbrannt, resp. durch den Sauerstoff der Chromsäure. Nach beendeter Verbrennung bricht man die Spitze der Röhre ab und saugt nun an *p* Luft durch die Röhre, um alle Kohlensäure und allen Wasserdampf, welche sich noch darin befinden, in die Chlorcalciumröhre und den Kohlensäureapparat zu bringen. Oder man setzt schliesslich doch noch die Röhre mit einem Sauerstoffbehälter in Verbindung und leitet langsam Sauerstoffgas durch dieselbe, das die Kohlensäure und den Wasserdampf verdrängt und auch die letzten Spuren Kohlenstoff verbrennt, die bei schwer verbrennbaren Substanzen unverbrannt bleiben. Bringt man vor dem Füllen der Röhre mit Kupferoxyd u. s. w. etwas geschmolzenes chlorsaures Kali, oder überchlorsaures Kali, in das zugeschmolzene Ende (dies ist dann nicht ausgezogen), so kann man nach beendeter Verbrennung durch vorsichtiges Erhitzen des Endes einen Strom Sauerstoffgas entwickeln.

Flüssige Substanzen werden, in dem einen und andern Falle, in Glaskügelchen in die Röhre gebracht, nicht flüchtige können auch direct im Nachen abgewogen werden.

Verbrennt man stickstoffhaltige Substanzen, so entweicht der Stickstoff zum grossen Theil im freien Zustande, als Stickstoffgas, das weggeht, ein Theil wird aber auch zu Stickstoffoxyd, das mit dem Sauerstoff der Luft in der Röhre Untersalpetersäure bildet, die von der Kalilauge absorbirt wird, also die Kohlensäurebestimmung unrichtig macht. Man muss deshalb bei dem Verbrennen stickstoffhaltiger Substanzen ganz vorn in die Verbrennungsröhre eine ziemlich lange Schicht metallischen Kupfers, in Drehspähnen, bringen; das glühende Kupfer zersetzt das Stickstoffoxyd, hält den Sauerstoff zurück. Wenn man in Sauerstoffgas verbrennt, darf dies Gas nicht eher zu dem metallischen Kupfer gelangen als bis die Verbrennung beendet ist. Am besten ist es, anfangs ohne Sauerstoff zu verbrennen, nur schliesslich das Gas zu benutzen. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass man die stickstoffhaltige Substanz mit dem Kupferoxyde mengt.

Bei der Analyse von Substanzen, welche neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auch Sauerstoff enthalten, ist begreiflich die Differenz zwischen der Summe der gefundenen Gewichte Kohlenstoff und Wasserstoff und dem Gewichte der Sub-

Atomgewicht des Kohlenstoffs ebenfalls berechnen. Das Resultat der Rechnung stimmt mit dem auf eben besprochene Weise gefundenen Atomgewichte fast genau überein, ein Beweis der grossen Genauigkeit, mit welcher die specifischen Gewichte der beiden Gase bestimmt sind. Wenn in Sauerstoffgas Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht, wenn man dies nach dem Ausdehnungscoëfficienten des Kohlensäuregases corrigirt; 1 Vol. Sauerstoffgas giebt also 1 Vol. Kohlensäuregas. Zieht man daher von dem Gewichte von 1 Vol. Kohlensäuregas (dem specifischen Gewichte des Gases) das Gewicht von 1 Vol. Sauerstoffgas (das specifische Gewicht des Sauerstoffgases) ab, so bleibt als Rest das Gewicht des Kohlenstoffs in 1 Vol. Kohlensäuregas. Also

1 Vol. Kohlensäuregas	1,52100
ab 1 Vol. Sauerstoffgas	1,10563
bleibt für Kohlenstoff	0,41537

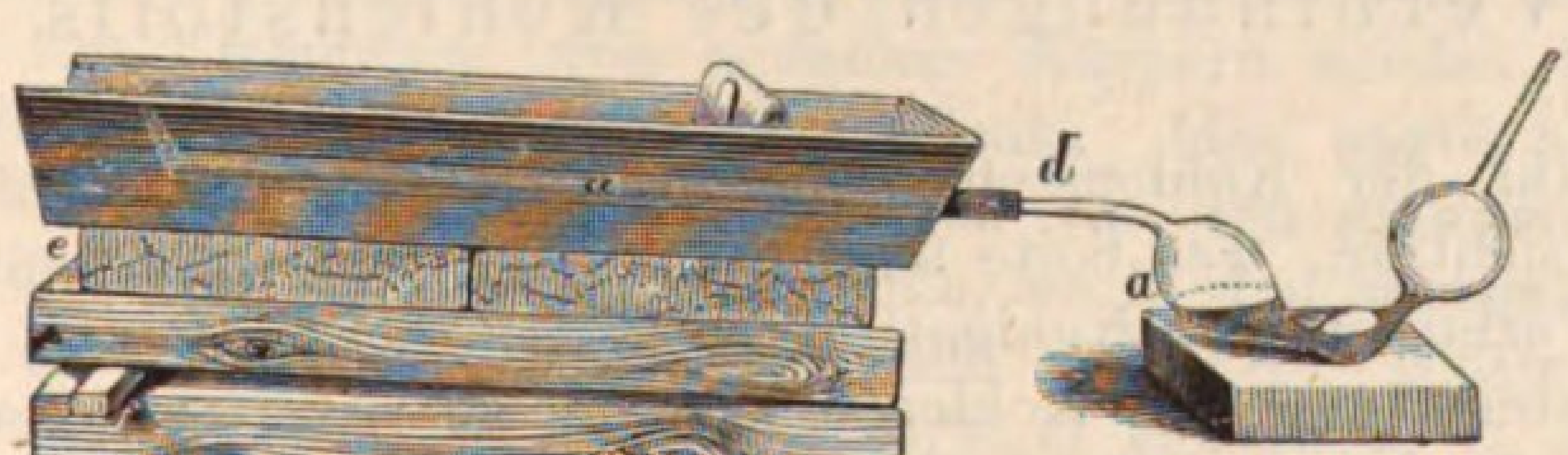
Mit 1,10563 Sauerstoff sind also 0,41537 Kohlenstoff verbunden, für 16 Sauerstoff (2 Atome) berechnet sich hier die Menge Kohlenstoff zu 6,01, welche das Gewicht von 1 Atom Kohlenstoff ist (75,13, wenn O = 100).

Die Zahl 0,41537 ist wahrscheinlich das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf, da wahrscheinlich 1 Vol. Sauerstoffgas und $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf sich zu 1 Vol. Kohlensäuregas verbinden. Das Gewicht von 1 Vol. Kohlenstoffdampf ist also 0,83074. Nimmt man die gerade Zahl 6 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs, so berechnet sich das Gewicht von 1 Vol. Kohlenstoffdampf zu $\frac{6 \,.\, 1{,}10563}{8} = 0{,}82922$, wofür man die Zahl 0,830 setzen darf.

Auf diese Weise hatten früher Berzelius und Dulong das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76,43 (O = 100) gefunden, also zu 6,114 wenn H = 1. Zu jener Zeit wurde nämlich das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zu 1,1026, das des Kohlensäuregases zu 1,524 angenommen.

stanz Stickstoff und Sauerstoff. Um nun zu erfahren, wie viel Sauerstoff, wie viel Stickstoff, wird aus einer besonderen Menge der Substanz der Stickstoffgehalt allein bestimmt, jetzt gewöhnlich auf die Weise, dass man die Substanz mit einem Gemenge von Natronhydrat und Kalk in der Verbrennungsröhre glüht und das hierbei auftretende Ammoniak in gemessene titrirte Schwefelsäure leitet. Fig. 215 zeigt

Fig. 215.



den Apparat. Das Ammoniak neutralisirt einen Theil der Schwefelsäure; wie viel nicht neutralisirt geblieben, erfährt man durch Neutralisiren mit verdünnter Alkalilauge von bestimmtem Titer.

Das Speciellere und Weitere siehe in den Lehrbüchern der organischen Chemie und analytischen Chemie.

Später stellte sich das specifische Gewicht des Sauerstoffgases als höher, das des Kohlensäuregases als niedriger heraus, daraus erklärte sich die von Berzelius und Dulong für das Atomgewicht des Kohlenstoffs gefundene höhere Zahl (siehe Kohlensäure).

Die Zahlen 6 und 75 für das Atomgewicht des Kohlenstoffs blieben aber doch nicht ohne Anfechtung, Liebig und Redtenbacher[1]) kamen zu den Zahlen: 6,06 und 75,793, und auch Strecker[2]) protestirte gegen dieselben. Jetzt haben sie allgemeine Geltung.

Mit dem Gesetze von Dulong und Petit steht die Zahl 6 nicht im Einklange. Die specifische Wärme des Diamants ist nach Regnault 0,147, das Product der Multiplication dieser Zahl mit 6 ist 0,882, also weit entfernt von den Zahlen 3,1 bis 3,2, oder 6 bis 6,2, welche die meisten anderen Elemente geben. Die specifische Wärme des Graphits ist nach Kopp 0,174, das Product also 1,044, ebenfalls sehr entfernt von den fraglichen Zahlen. Auch Regnault's Zahl für die specifische Wärme des Graphits 0,20 nähert das Product diesen Zahlen nicht nennenswerth. Es steht also in dieser Beziehung mit dem Kohlenstoffe wie mit dem Kiesel.

Die Verdoppelung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs, die Erhöhung von 6 auf 12, bringt das Atomgewicht ebenfalls nicht in Einklang mit dem Gesetze von Dulong und Petit, erscheint aber in mehr als einer Hinsicht wohl begründet und wird deshalb jetzt schon sehr allgemein ausgeführt ($\text{C} = 12$). Nimmt man nämlich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 6, so bilden bei den gasförmigen Kohlenstoffverbindungen nicht 4 Vol. das Aequivalent, wie es die Regel ist, sondern 2 Vol., und es zeigt sich das Auffallende, dass alle organischen Verbindungen eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, was doch darauf hindeutet, dass stets 2 Atome zusammengehören, ein einziges ausmachen. Erhöht man das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 6 auf 12, so erhält die Kohlensäure die Formel CO_2 und ist dann eine zweibasische Säure (siehe übrigens bei Kohlensäure und Kohlenoxyd).

Brodie[3]) meint, dass die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs mit verschiedenem Atomgewichte in Verbindungen eingehen, der Diamant-Kohlenstoff mit dem Atomgewichte 6 oder 12, der Graphit-Kohlenstoff mit dem Atomgewichte 33. Es wird davon später noch die Rede sein.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Die Zahl der Kohlenstoffverbindungen ist ausserordentlich gross; man berücksichtige, was Seite 997 gesagt ist, dass alle sogenannten organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten. Es ist nun die Frage, welche Verbindungen des Kohlenstoffs sind anorganische Verbindungen, gehören in ein Lehrbuch der anorganischen Chemie? Die Antwort auf diese Frage ist begreiflich abhängig von der Antwort auf die Frage, welche Verbindungen überhaupt werden organische, welche werden anorganische genannt, was versteht man unter diesen und jenen?

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 43. — [2]) Ebend. Bd. LIX, S. 265. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 6; auch Gottschalk, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 321.

Die Ansichten darüber, was anorganische und organische Verbindungen seien, haben sich im Laufe der Zeit vielfach geändert; sie stützten sich anfangs auf die Annahme einer verschiedenen Entstehungsweise der Verbindungen, später auf die Annahme einer verschiedenen Constitution. Nach der ältesten Ansicht definirte man organische Verbindungen als Verbindungen, welche nur in organisirten Wesen, in Pflanzen und Thieren, gebildet werden, und zwar auf besondere Weise, nämlich unter Mitwirkung der Lebenskraft. Man sagte, anorganische Verbindungen lassen sich aus den Elementen, oder aus einfacheren Verbindungen, künstlich darstellen, die Chemie vermag aber nicht organische Verbindungen zu bereiten, weil der Chemie die Lebenskraft nicht zu Gebote steht.

Der mit dem Worte: organische Verbindung, zu verknüpfende Begriff musste aber bald erweitert werden. Das chemische Gefühl, was man durch lange Beschäftigung mit der Chemie erwirbt, liess viele Verbindungen, die nicht in organisirten Wesen entstehen, sondern nur künstlich zu erhalten sind, ebenfalls als organische Verbindungen erkennen. Es waren dies Umwandlungsproducte jener ersten Art von organischen Verbindungen und man sagte, dass sie nur aus dieser Art von Verbindungen erhalten werden könnten, dass sich in denselben der organische Typus erhalten habe.

Nachdem die analytische Chemie den Weg gefunden hatte, die Elementar-Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln, glaubte man die chemische Constitution der organischen Verbindungen und anorganischen Verbindungen wesentlich verschieden. Man betrachtete die anorganischen Verbindungen als binäre, als aus zwei Factoren bestehende Verbindungen, die organischen Verbindungen dagegen als ternäre und quaternäre, denn es waren in allen untersuchten Verbindungen dieser Art, entweder die drei Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder die vier Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gefunden worden. Organische, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Verbindungen kannte man noch nicht.

An die Stelle dieser Ansicht trat später eine Ansicht, durch welche die Constitution der organischen und anorganischen Verbindungen insofern in Einklang gebracht wurde, als nach derselben beide Classen von Verbindungen als binäre erschienen. Man nahm in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale an. Man hatte nämlich erkannt, dass gewisse zusammengesetzte Körper, gewisse Verbindungen, die Rolle von Radicalen, von Elementen, von einfachen Körpern spielen können und diese nannte man zusammengesetzte Radicale. Man sagte nun, die organischen Verbindungen unterscheiden sich von den anorganischen Verbindungen dadurch, dass sie an der Stelle, wo in den anorganischen Verbindungen Metalle oder Nichtmetalle sich befinden, zusammengesetzte Radicale enthalten. Die Verbindung C_4H_5O erhielt z. B. die Formel: $(C_4H_5)O$, sie wurde zu einer binären Verbindung des Radicals: C_4H_5 mit Sauerstoff.

Nach dieser Ansicht von der Constitution der organischen Verbindungen werden auch alle Verbindungen des zusammengesetzten Radicals Ammonium (H_4N) organische Verbindungen. Dies könnte man zugeben, aber die Ansicht wird ganz unhaltbar, sobald man in Verbindungen wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. ebenfalls zusammengesetzte

Radicale annimmt, wenn man z. B. dem Schwefelsäurehydrate die Formel: $H(SuO_4)$, der wasserfreien Schwefelsäure die Formel: $(S_2O_4)O_2$ oder $(S\Theta_2)\Theta$ giebt, das erstere als die Wasserstoffsäure des Radicals Sulfan, die letztere als die Sauerstoffverbindung des Radicals Sulfuryl betrachtet, wenn man also solche Verbindungen, die man bislang als anorganische von organischen unterschieden hat, für Verbindungen zusammengesetzter Radicale gelten lässt.

Als hervorgehoben worden war — ich weiss nicht von wem zuerst — dass in allen organischen Verbindungen Kohlenstoff vorkomme, und zwar zu mehr als einem Atome, definirte man die organischen Verbindungen als Verbindungen, in denen mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten ist. Anorganische Verbindungen wurden dann die Verbindungen, in denen kein Kohlenstoff vorkommt, oder die doch nur ein Atom Kohlenstoff enthalten, wie CO_2, CO, CS_2 u. s. w. Es stellte sich nun auch bald heraus, dass die Zahl der Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen stets eine paare ist, wenn $C = 6$; dadurch wurden Chemiker veranlasst, für die organischen Verbindungen ein anderes Atomgewicht des Kohlenstoffs anzunehmen, als für die anorganischen Kohlenstoffverbindungen, nämlich das Atomgewicht 12.

Wenn man das Kohlenoxyd, die Kohlensäure, den Schwefelkohlenstoff, die Chlorkohlenstoffe, als binäre Verbindungen der Elemente betrachtet, ihnen die Formeln: CO, CO_2, CS_2, CCl, CCl_2 giebt, so erscheinen als organische Verbindungen diejenigen Kohlenstoffverbindungen, in denen man kohlenstoffhaltige zusammengesetzte Radicale annehmen muss, um ihre Constitution der Constitution der anorganischen Verbindungen gleich zu machen. Organische Verbindungen sind dann Verbindungen kohlenstoffhaltiger zusammengesetzter Radicale. Die Ammonium-Verbindungen sind keine organischen Verbindungen, sie enthalten zwar ein zusammengesetztes Radical, aber kein kohlenstoffhaltiges; Aether, Alkohol sind organische Verbindungen, sie enthalten das Radical: C_4H_5.

Diese Ansicht setzt aber begreiflich voraus, dass man in den, dem Kohlenoxyde, der Kohlensäure, dem Schwefelkohlenstoffe in ihrer Zusammensetzung ähnlichen anorganischen Verbindungen, also z. B. in den Säuren des Schwefels, des Phosphors, ebenfalls kein zusammengesetztes Radical annimmt, denn thut man dies, betrachtet man die wasserfreie schweflige Säure als $(S_2O_2)O_2$ oder $(S\Theta)\Theta$, die wasserfreie Schwefelsäure als: $(S_2O_4)O_2$ oder $(S\Theta_2)\Theta$, so muss natürlich z. B. die Kohlensäure eine analoge Constitution haben, die Formel: $(CO)O$ oder $(C_2O_2)O_2$ oder $(\text{C}\!\!\!\text{-}\,\Theta)\Theta$ erhalten. Auch die Kohlensäure ist dann die Verbindung eines kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicals, also eine organische Verbindung. So weit ist man nun wirklich gegangen; manche Chemiker betrachten alle Kohlenstoffverbindungen als organische Verbindungen, nennen das was man organische Chemie zu nennen pflegt, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Auch Kohlenstoffmetalle gehören dann nicht in die anorganische Chemie.

Sei es so oder so, selbst diejenigen Chemiker, welche die Kohlenstoffverbindungen als organische Verbindungen von den übrigen Verbindungen scheiden, müssen zugestehen, dass es zweckmässig, ja nothwendig ist, in dem Vortrage über anorganische Chemie, also auch in einem Lehrbuche der anorganischen Chemie, gewisse Kohlenstoffverbindungen abzuhandeln, aus dem Grunde, weil sich der in die Chemie Eintretende früh mit den-

selben bekannt machen muss. Dies hat bei der Aufnahme der unten folgenden Kohlenstoffverbindungen in das Lehrbuch geleitet. Die Kohlenstoffmetalle, wie Kohlenstoffeisen, Kohlenstoffsilber, in die organische Chemie zu verweisen, ist, wie ich glaube, bis jetzt noch keinem Chemiker eingefallen, und wenn man sagt, dass die Pflanzen ihre Nahrung, das heisst die Mittel zu ihrer Entwicklung und Ausbildung, der anorganischen Natur entnehmen, so darf man die Kohlensäure nicht als eine organische Verbindung betrachten.

Das chemische Vereinigungsstreben zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen ist bei gewöhnlicher Temperatur Null zu nennen; der Kohlenstoff geht bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem anderen Elemente direct eine Verbindung ein. Darauf beruht die Unveränderlichkeit desselben unter gewöhnlichen Umständen. In erhöhter Temperatur vereinigt sich der Kohlenstoff leicht direct mit Sauerstoff und Schwefel und viele Metalle werden kohlenstoffhaltig, wenn man sie mit Kohle schmilzt. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und den Salzbildern sind nur auf indirectem Wege zu erhalten. Die Verbindung mit Stickstoff entsteht in hoher Temperatur unter Mitwirkung des praedisponirenden Vereinigungsstrebens eines Körpers, entsteht nur, wenn ein Körper vorhanden ist, mit welchem sich die Verbindung zu vereinigen vermag.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Nur zwei Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff sind im isolirten Zustande gekannt, beide gasförmig, nämlich die wasserfreie Kohlensäure: CO_2 oder $ЄΘ_2$ und das Kohlenoxyd: CO oder $ЄΘ$. Nicht isolirte wasserfreie Säuren (Anhydride), welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, giebt es noch ausserdem, ihre Hydrate und Salze haben aber ganz entschieden den Charakter von organischen Verbindungen. Das Anhydrid der Oxalsäure würde z. B. nach der Formel: C_2O_3 oder $ЄΘ_3$, zusammengesetzt sein, das Anhydrid der Honigsteinsäure nach der Formel: C_4O_3 oder $Є_4Θ_3$, das der Krokonsäure nach der Formel: C_5O_4 oder $Є_5Θ_4$.

Kohlensäure. — Wasserfrei (Anhydrid), Formel: CO_2; Aequivalent 22 oder 275. Formel auch: C_2O_4 oder $ЄΘ_2$, Aeq. 44. — In 100: Kohlenstoff 27,27, Sauerstoff 72,73. — Hydrat unbekannt.

Erscheinungen, durch das Auftreten des Gases veranlasst, das wir jetzt Kohlensäuregas nennen, waren schon in den ältesten Zeiten gekannt, aber das Gas wurde nicht beachtet. Man wusste z. B., dass Essig, auf gewisse Steine gegossen, Aufbrausen verursachte. Erst Libav (1597) redet von einem eigenthümlichen *Spiritus* in den säuerlichen Mineralwässern und van Helmont, der die luftförmigen Körper näher kennen lehrte, dem die Chemie auch das Wort Gas verdankt, unterschied bestimmt das Kohlensäuregas als *Gas sylvestre* von anderen Gasen. Er giebt an, dass das Gas aus Alkalien und kalkigen Substanzen durch Säuren, aus brennenden Kohlen und bei der Gährung entwickelt werde, dass es in den säuerlichen Mineralwässern vorkomme, auf Thiere erstickend, auf die Flamme verlöschend wirke, dass es die erstickende Luft der Hundsgrotte sei. Hoffmann, welcher die Luft der Mineralwässer *Spiritus mineralis*

nannte, nahm dieselbe für eine schwache Säure und wusste, dass sie in den Stahlwässern das Eisen aufgelöst hält. Black (1757) erkannte die Verschiedenheit zwischen den sogenannten ätzenden Alkalien und Erden und den milden Alkalien und Erden darin, dass sich aus den letzteren durch Säuren eine Luftart entwickele, aus den milden Erden auch durch Glühen austreiben lasse und dass diese Luftart die Alkalien und Erden bis zu einem gewissen Grade neutralisire, sie milde mache. Er nannte die Luft fixe Luft (gebundene Luft). Bergmann wies das Vorkommen der fixen Luft in der Atmosphäre nach und gab ihr den Namen Luftsäure; Bucquet nannte sie Kreidesäure. Die Zusammensetzung ermittelte Lavoisier und danach wurde sie von ihm und den Anhängern der antiphlogistischen Chemie *Acide carbonique*, Kohlensäure genannt (Seite 997).

Wenige Körper kommen in der Natur so verbreitet vor, wie die Kohlensäure. Kohlensäuregas macht einen wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre aus; diese enthält in 10000 Vol. etwa 4 bis 5 Vol. des Gases. Hier und da entströmt Kohlensäure in grosser Menge dem Inneren der Erde, so an einigen Punkten der Rheingegend (bei Brohl etwa 600 Pfund in 24 Stunden), in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Dunsthöhle bei Pyrmont. Sie entstammt vulcanischen Heerden, und die noch thätigen Vulcane Südamerikas stossen enorme Mengen des Gases aus. Auch mit Wasser quillt Kohlensäuregas an vielen Orten in ausserordentlicher Menge aus der Erde, es macht die Wasser perlend, moussirend, zu sogenannten Säuerlingen, Sauerbrunnen.

Nicht weniger verbreitet und häufig findet sich die Kohlensäure an Basen gebunden, so an Magnesia, Baryt, Eisenoxydul, Bleioxyd, vorzüglich aber an Kalk. Kalkspath, Marmor, Kreide, Kalkstein, sind kohlensaurer Kalk und es giebt kein Theilchen der pflanzentragenden Ackererde, das nicht durch Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure das Vorhandensein von kohlensaurem Kalk verriethe. Die Schalen der Austern, der Muscheln, die Gehäuse der Schnecken, die Eierschalen, die Corallen sind wesentlich kohlensaurer Kalk und die Knochen enthalten denselben.

Unausgesetzt bildet sich im Haushalte der Natur Kohlensäure; so bei dem Athmen der Thiere und Menschen (die ausgeathmete Luft enthält etwa 4 Proc. Kohlensäuregas), und bei dem Verwesen der organischen Substanzen. Ferner entsteht Kohlensäure bei der Verbrennung der organischen Substanzen, also der Heizmaterialien und Leuchtmaterialien; auch bei der Gährung tritt sie auf. Die auf die eine oder andere Weise entstandene und die aus dem Inneren der Erde hervordringende Kohlensäure gelangt begreiflich in die Atmosphäre; weshalb sie sich in dieser nicht anhäuft, ist schon früher (Seite 363) erläutert; sie dient den Pflanzen als Nahrungsmittel, versieht diese mit Kohlenstoff.

Wo die Kohlensäure in bedeutender Menge der Erde entströmt, wird sie nicht selten zu technischen Zwecken benutzt, aber meistens muss sie doch für die verschiedenen Verwendungen künstlich dargestellt werden. Für die Darstellung gilt das, was für die Darstellung der schwefligen Säure gesagt ist (Seite 508), es entscheidet über das einzuschlagende Verfahren, ob das Gas vollkommen frei sein muss von anderen Gasen, oder ob die Beimengung eines anderen Gases ohne Belang ist.

Reines Kohlensäuregas wird durch Einwirkung von Schwefelsäure, oder Salzsäure auf Kohlensäure-Salze erhalten; diese Säuren (so wie viele

andere Säuren) deplaciren schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus den Salzen, wenn diese nicht zu cohärent sind und wenn deren Base mit der angewandten Säure ein lösliches Salz bildet. Man nimmt entweder natürlichen kohlensauren Kalk (weissen Marmor, Kreide) oder natürliche kohlensaure Magnesia (Magnesit). Uebergiesst man z. B. gepulverten Magnesit mit verdünnter Schwefelsäure, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, in Folge des Entweichens von Kohlensäuregas:

$$MgO, CO_2 \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben: } MgO, SO_3 \text{ und } HO \text{ und } CO_2.$$

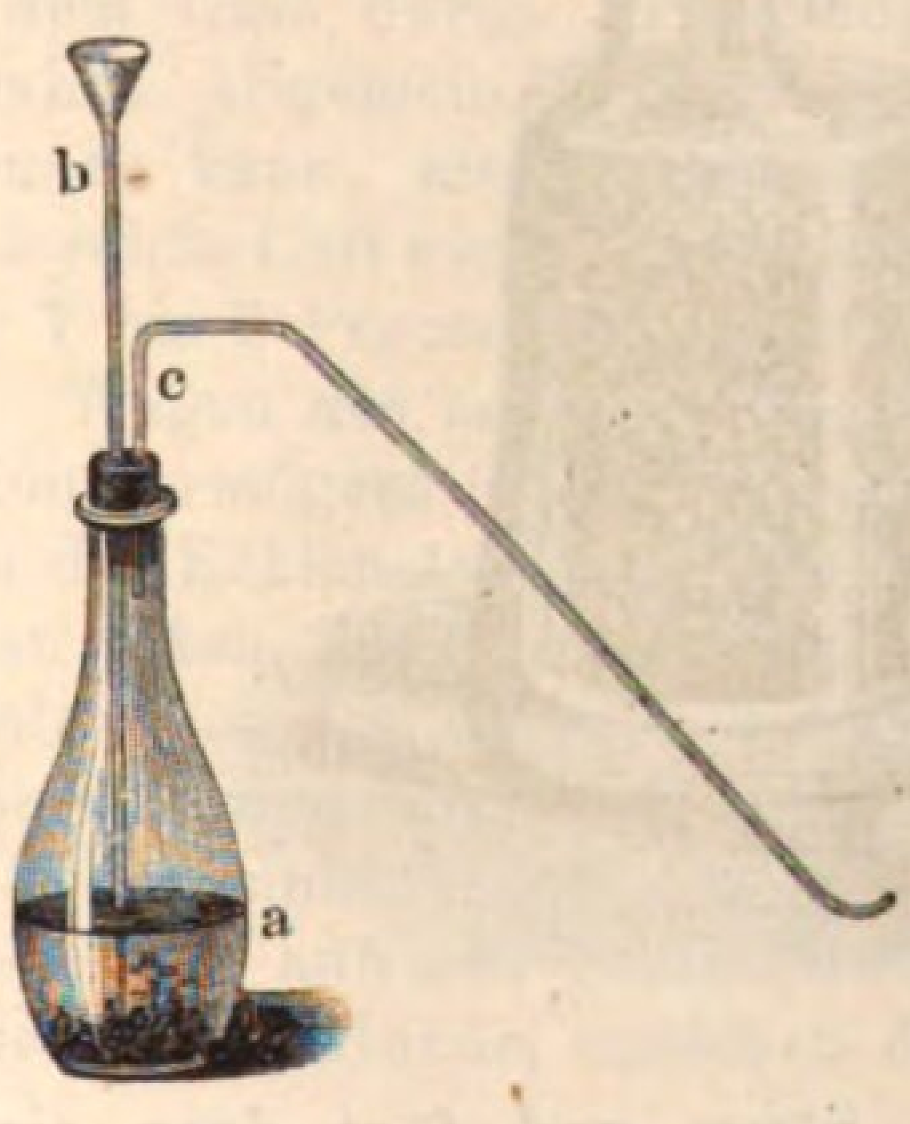
Die entstehende schwefelsaure Magnesia wird von dem Verdünnungswasser der Schwefelsäure gelöst. Ebenso entwickelt sich lebhaft Kohlensäuregas, wenn man auf ein Stück weissen Marmor verdünnte Salzsäure giesst:

$$CaO, CO_2 \text{ und } HCl \text{ geben: } CaCl \text{ und } HO \text{ und } CO_2.$$

Auch hier löst sich das Chlorcalcium in dem Verdünnungswasser der Säure. Man beachte, dass die Kohlensäure nicht als Hydrat auftritt, während doch gewöhnlich Hydrate der Sauerstoffsäuren resultiren, wenn man ein Salz derselben durch Hydrate stärkerer Säuren oder durch Wasserstoffsäuren zersetzt. Das Kohlensäurehydrat kann nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen, zerfällt in Wasser und Anhydrid.

Aus Magnesit in Stücken entwickelt weder Schwefelsäure noch Salzsäure Kohlensäuregas, weil das Mineral zu cohärent, zu fest ist, und aus Marmor wird durch verdünnte Schwefelsäure kein Kohlensäuregas entwickelt, weil schwer löslicher schwefelsaurer Kalk (Gyps) entsteht, welcher den Marmor einhüllt, ihn gegen die Einwirkung der Säure schützt.

Fig. 216.

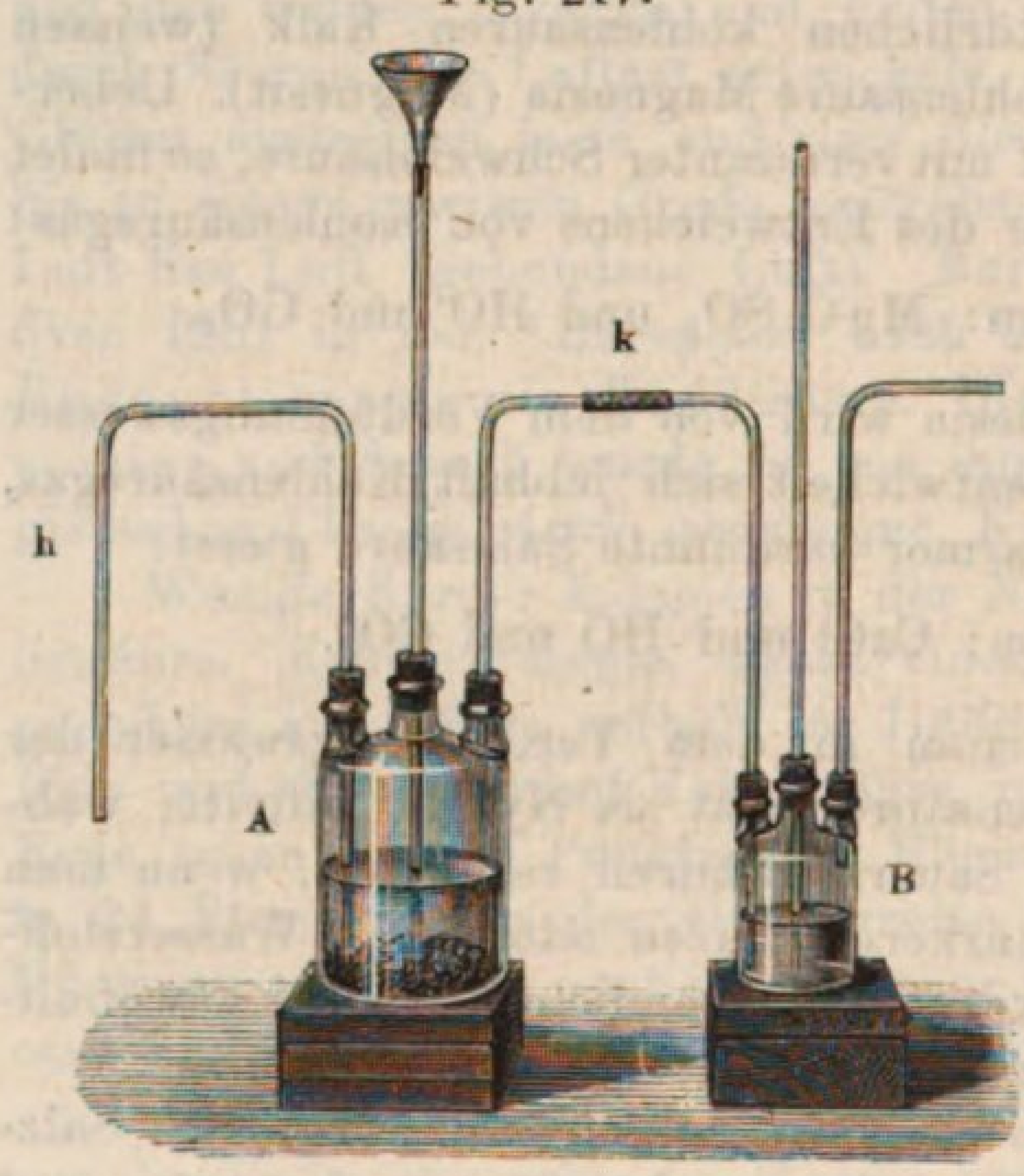


Zur Bereitung kleiner Mengen von Kohlensäuregas in den Laboratorien oder zu Vorlesungsversuchen, giebt man in eine mit Eingussröhre (Trichterröhre) versehene Gasentwicklungsflasche, Fig. 216, wie sie auch zur Entwicklung von Wasserstoffgas dient, weissen Marmor in Stücken (Abfälle aus Bildhauerwerkstätten) oder in dessen Ermangelung, Kalkspath, reinen Kalkstein, Kreide, sperrt die Eingussröhre durch Eingiessen von Wasser unten ab, giesst hierauf soviel verdünnte Salzsäure zu, dass lebhafte Gasentwickelung eintritt und wiederholt das Zugiessen von Säure sobald die Gasentwickelung nachlässt.

Dem mittelst Salzsäure entwickelten Kohlensäuregase ist stets etwas Dunst dieser Säure beigemengt; muss dieser beseitigt werden, so lässt man das Gas durch eine Waschflasche gehen, in welche man eine Lösung von zweifach kohlensauren Natron gegeben hat. Auch fortgerissene Tröpfchen werden natürlich dadurch entfernt. Die Waschflasche *a*, Fig. 159, bei Schwefelwasserstoff Seite 614 beschrieben, ist sehr geeignet.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Gases in den Laboratorien benutzt man die Fig. 217 abgebildete Entwicklungsflasche, aus welcher die entstandene Lösung von Chlorcalcium von Zeit zu Zeit entfernt werden kann (Seite 194). Noch zweckmässiger ist aber der permamente Entwicklungsapparat Fig. 218; die Flasche *A* wird mit Stücken weissen Marmors gefüllt, die Flasche *B* mit verdünnter Salzsäure (Seite 615).

Fig. 217.



Dass und weshalb verdünnte Schwefelsäure zur Entwicklung von Kohlensäuregas aus kohlensaurem Kalk nicht geeignet ist, wurde schon oben gesagt; Bunsen hat aber gefunden, dass concentrirte Schwefelsäure aus pulverigen kohlensaurem Kalke einen gleichmässigen Strom Kohlensäuregas entwickelt. Man übergiesst Kreide in einem passenden Gasentwicklungsgefässe mit der concentrirten Säure und fügt dann einige Tropfen Wasser hinzu. Da die concentrirte Schwefelsäure in dem Gase nicht abdunstet, so wird das Gas sehr rein erhalten. Das Gas ist dann auch trocken, während es, auf andere Weise entwickelt, erst in Chlorcalciumröhren oder Schwefelsäureröhren getrocknet werden muss, wenn man es trocken haben will.

Fig. 218.



Das auf eine oder andere Weise dargestellte Gas wird entweder unmittelbar dahin geleitet, wo man desselben bedarf, oder man fängt es über Quecksilber oder über Wasser auf, oder lässt es in einen Gasbehälter

treten. Das Gas wird allerdings von Wasser nicht unbedeutend absorbirt, aber nur wenn man es mit dem Wasser schüttelt. Giebt man zu dem Wasser des Gasbehälters etwas zweifach kohlensaures Natron, so kann man das Gas ungewaschen in denselben treten lassen, selbst wenn es durch Salzsäure entwickelt ist. Sehr einfach lassen sich Gefässe, z. B. Glascylinder, auf die Weise mit dem Gase füllen, dass man das Gas durch ein hinreichend langes senkrechtes Gasleitungsrohr bis auf den Boden derselben leitet; es verdrängt rasch die Luft vollständig, weil sein specifisches Gewicht über das Anderthalbfache des specifischen Gewichts der Luft beträgt, nämlich 1,529 ist (siehe unten).

Von der Darstellung des Kohlensäuregases nach grösserem Maassstabe, für technische Verwendung, wird später die Rede sein.

Das Kohlensäuregas ist farblos und riecht stechend säuerlich. Es röthet feuchtes Lackmuspapier, aber die schwache Röthung verschwindet an der Luft, da das Gas abdunstet. In Lakmustinctur geleitet, oder damit geschüttelt, färbt es diese violett (Seite 148); beim Erhitzen verliert sich die Röthung.

Das Gas ist nicht brennbar, weil es das Product der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs, die höchste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs ist. Es vermag aber auch nicht die Verbrennung der gewöhnlichen brennbaren Körper zu unterhalten, da der Sauerstoff in demselben sehr fest gebunden ist. Eine brennende Kerze, brennender Schwefel, selbst brennender Phosphor erlöschen augenblicklich in dem Gase, ja eine Kerze kann schon nicht mehr in Luft brennen, welche mit $^1/_5$ ihres Volumens Kohlensäuregas vermischt ist.

Eben so wenig als die Verbrennung kann natürlich das Kohlensäuregas das Athmen, also das thierische Leben unterhalten. Der Tod erfolgt in dem Gase durch Erstickung, aus Mangel an Sauerstoff. Man glaubt ziemlich allgemein, dass kohlensäurehaltige Luft, in welcher eine Kerze brennen kann, nicht nachtheilig sei; dies ist sehr unrichtig, verursacht auch solche Luft nicht unmittelbar Betäubung, so wirkt doch schon Luft, welche nur 1 bis 2 Procent Kohlensäure enthält, nach längerer Zeit nachtheilig [1]).

Wegen des bedeutenden specifischen Gewichts und des geringen Diffusionsvermögens (Fähigkeit sich mit anderen Gasen zu vermischen) erhält sich das Kohlensäuregas lange Zeit dicht an der Oberfläche der Erde, wenn es an Orten, die gegen raschen Luftwechsel geschützt sind, z. B. in Kellern, Höhlen, aus dem Inneren der Erde hervorquillt, und sie sind Ursache, dass es in Gährungsräumen über die Gährungsbottiche gleichsam abfliesst und zu Boden sinkt. An solchen Orten können Menschen ohne Gefahr der Erstickung aufrecht gehen, weil sie das Gas nicht einathmen, aber kleine Thiere, z. B. Hunde, ersticken darin (Hundsgrotte, Pyrmonter Dunsthöhle).

[1]) Man muss sowohl für die Verbrennung als auch für das Athmen unterscheiden, ob die gewöhnliche Luft mit Kohlensäuregas gemischt ist, oder ob sich in der Luft, auf Kosten des Sauerstoffs derselben, Kohlensäure gebildet hat. In letzterem Falle wird die Luft unfähig, Verbrennen und Athmen zu unterhalten, nicht allein durch die Vermehrung der Kohlensäure, sondern auch durch Verminderung des Sauerstoffs. Bei Versuchen, die ich vor vielen Jahren anstellte, erloschen Kerzen in einer Luft, in welcher durch brennende Kohlen der Gehalt an Kohlensäure auf 4 Procent gestiegen, der Gehalt an Sauerstoff also entsprechend vermindert war.

Macht man Seifenblasen an Orten, wo über dem Boden eine Schicht Kohlensäuregas steht, so fallen dieselben nicht auf den Boden, sondern nur bis auf die Gasschicht, schwimmen auf dieser.

Wie langsam sich das Kohlensäuregas mit der atmosphärischen Luft mischt, kann man leicht dadurch zeigen, dass man einen trockenen Glascylinder mit dem Gase füllt und den Cylinder offen stehen lässt. Es dauert lange, ehe ein in den Cylinder gesenkter brennender Wachsstock nicht mehr erlischt. Kehrt man den Cylinder um, so fliesst das schwere Gas augenblicklich aus, wie eine Flüssigkeit. Man ist im Stande, mit dem Gase eine brennende Kerze auf die Weise auszulöschen, dass man das Gas aus dem Cylinder über die Kerze giesst. Stellt man einen Blechring mit Stücken brennenden Wachsstocks von verschiedener Länge in einen weiten Glascylinder und leitet man Kohlensäuregas durch ein bis auf den Boden reichendes Gasleitungsrohr, so verlöscht zuerst das niedrigste Licht, dann das darauf folgende höhere u. s. f., so dass recht deutlich wird, wie das schwere Gas die Luft aus dem Cylinder verdrängt.

Die Entfernung der Kohlensäure aus nicht zu lüftenden Räumen, in denen sich das Gas in solcher Menge angesammelt hat, dass dieselben nicht betreten werden können, lässt sich auf mechanische oder auf chemische Weise bewerkstelligen. Man saugt das Gas durch einen Schlauch, mittelst eines Ventilators heraus, oder verdrängt das Gas durch eingetriebene Luft. Aus Brunnen wird, nach Kind, die Kohlensäure sehr einfach beseitigt, wenn man einen Regenschirm an einem Stricke in denselben hinabsenkt und ihn dann mit einer gewissen Geschwindigkeit wieder heraufzieht. Der Schirm breitet sich dabei natürlich aus und holt das Gas heraus; man wiederholt die Operation einigemal.

Kalkhydrat absorbirt das Kohlensäuregas, es entsteht kohlensaurer Kalk. Soll das Hydrat rasch und energisch wirken, so muss es sich in einem gewissen Zustande von Feuchtigkeit befinden, denn weder sehr trocknes, noch sehr nasses Hydrat nimmt das Gas begierig auf. In welcher Weise man das Hydrat anwendet, hängt begreiflich von Umständen ab; man senkt es z. B. in einem Korbe in die Räume. Noch weit energischer als Kalkhydrat wirkt ein inniges Gemenge aus gleichen Theilen des trocknen Hydrats und fein gepulverten Glaubersalzes. Dies Gemenge ist locker, etwas feucht, enthält neben Kalkhydrat auch Natronhydrat. Füllt man einen Cylinder mit Kohlensäuregas, schüttet man etwas des Gemenges in denselben, so erlischt darin sehr bald ein brennender Wachsstock nicht mehr. Das Gemenge erwärmt sich bedeutend in Folge der Absorption der Kohlensäure. Das Nichtverlöschen einer Flamme ist immer das Mittel, um zu erkennen, ob ein Raum ohne Gefahr betreten werden darf; man unterlasse nie, eine brennende Kerze oder brennendes Stroh in Räume zu senken, in denen sich möglicherweise Kohlensäuregas angesammelt haben kann und die betreten werden müssen, z. B. Brunnen, wenn Reparaturen darin auszuführen sind. Wenn man ein Kissen mit einer zolldicken Schicht des Gemisches aus Kalkhydrat und Glaubersalz füllt und dies Kissen vor Mund und Nase bindet, so kann man durch dasselbe ganz bequem athmen und mit demselben in Räume gehen, die Kohlensäuregas in schädlicher Menge enthalten, denn die Kohlensäure wird von dem Gemische zurückgehalten.

1 Liter Kohlensäuregas wiegt bei 0^{0}C. und 760^{mm} B. 1,977 Grm; daraus berechnet sich das specifische Gewicht, die Dichte des Gases zu 1,529.

In Bezug auf das specifische Gewicht und das Messen des Gases ist zu beachten, dass sein Ausdehnungs-Coëfficient ein anderer ist, als der der atmosphärischen Luft und der permanenten Gase, und dass es nicht in dem Maasse wie diese dem Mariotte'schen Gesetze gehorcht. Das Gas wird beim Erwärmen von 0° C. auf 100° C. nicht um 0,366 seines Volumens ausgedehnt, wie die Luft, sondern um 0,369 des Volumens (Magnus); sein Ausdehnungs-Coëfficient für 1° C. ist also 0,00369. Dem Mariotte'schen Gesetze gehorcht das Gas nur unter oder bei einem Drucke von $^1/_3$ Atmosphäre, das heisst, nur dann ist die Verminderung des Volumens dem Drucke proportional. Bei stärkerem Drucke vermindert sich das Volumen beträchtlicher, als es dem Gesetze nach sein müsste; 1 Vol. Kohlensäuregas, gemessen bei einem Drucke von einer Atmosphäre, wird z. B. bei einem Drucke von 2 Atmosphären nicht genau zu $^1/_2$ Vol., sondern zu etwas weniger. Daher kommt es, dass 1 Vol. Sauerstoffgas, wenn in demselben Kohlenstoff verbrannt wird, etwas weniger als 1 Volum Kohlensäuregas liefert, bei gewöhnlichem Drucke gemessen, und daher kommt es ferner, dass man das specifische Gewicht des Kohlensäuregases grösser erhält, wenn man dasselbe bei 760^{mm} B. bestimmt, als wenn man es bei $^1/_3$ dieses Drucks ermittelt und dann auf jenen Druck reducirt. Das oben angegebene specifische Gewicht des Kohlensäuregases ist also nicht das theoretisch richtige, sondern ist zu gross. Nach v. Wrede berechnet sich das specifische Gewicht des Gases, bestimmt unter dem Drucke von $^1/_3$ Atmosphäre, bei Benutzung des von Magnus gefundenen Ausdehnungs-Coëfficienten zu: 1,52037; nach Regnault, bestimmt bei 224^{mm} B. und reducirt, zu: 1,521 (vergl. oben Seite 1031).

Wasser von gewöhnlicher Temperatur absorbirt ohngefähr sein gleiches Volumen Kohlensäuregas, bei niederer Temperatur beträchtlich mehr. Nach Bunsen nimmt 1 Vol. Wasser bei 0° C. 1,79 Vol. Kohlensäuregas auf, bei 5° C. 1,45 Vol., bei 10° C. 1,18 Vol., bei 15° C. 1 Vol., bei 20° C. 0,9 Vol. Reichlicher als von Wasser wird das Gas von Alkohol und Aether aufgenommen, 1 Vol. Alkohol absorbirt bei 0° C. 4,33 Vol., bei 10° C. 3,5 Vol., bei 20° C. 3 Vol. (Bunsen). Um Wasser mit Kohlensäuregas zu sättigen, muss man dasselbe mit dem reinen Gase schütteln, wozu am geeignetsten die für gleichen Zweck schon mehrfach empfohlene Vorrichtung dient (Seite 659). Das kohlensäurehaltige Wasser, kohlensaure Wasser, hat einen prickelnden Geschmack und färbt Lackmuspapier weinroth. Die Röthung verschwindet beim Trockenwerden des Papiers, weil sich die Kohlensäure verflüchtigt. Schon beim Stehen an der Luft dunstet das Gas allmälig aus dem Wasser ab und beim Kochen oder unter der Luftpumpe entweicht es vollständig.

Wenigstens für die gewöhnliche Temperatur hat sich gezeigt, dass das von Wasser absorbirte Volumen Kohlensäuregas bis zu 3 Atmosphären Druck annähernd dasselbe bleibt. Da nun das Gas bei einem Drucke von 2 Atmosphären die doppelte Dichtigkeit, bei einem Drucke von 3 Atmosphären die dreifache Dichtigkeit besitzt, so enthält Wasser, welches bei 2 oder 3 Atmosphären Druck mit dem Gase gesättigt ist, dem Gewichte nach zweimal oder dreimal so viel Kohlensäuregas, als Wasser, welches bei gewöhnlichem Luftdrucke damit gesättigt ist. Bei einem Drucke von 7 Atmosphären nimmt aber das Wasser nur fünfmal soviel Kohlensäure auf, das heisst 5 Vol. Gas von gewöhnlicher Dichtigkeit.

Es leuchtet ein, dass Wasser, welches unter erhöhtem Drucke mit Kohlensäuregas gesättigt worden ist, einen Theil des Gases entlassen muss, sobald der erhöhte Druck aufhört. Das Gas entweicht dann unter lebhaftem Aufbrausen (Perlen, Moussiren). War z. B. das Wasser bei 2 Atmosphären mit dem Gase gesättigt, wo es 2 Vol. Gas von gewöhnlicher Dichtigkeit enthält, so entwickelt sich, sobald das Wasser in ein Glas gegossen wird, also unter den Druck einer Atmosphäre kommt, 1 Vol. Kohlensäuregas. Die natürlichen oder künstlichen perlenden Wässer (Säuerlinge), z. B. das Selterser Wasser, das Wasser von Vichy u. s. w., das Sodawasser, sind unter erhöhtem Drucke mit Kohlensäuregas gesättigte Wässer. Bei den natürlichen Wässern dieser Art erfolgt die Sättigung unter erhöhtem Drucke im Inneren der Erde, sie perlen sobald sie an die Oberfläche der Erde, also unter den Druck einer Atmosphäre kommen; bei den künstlichen Wässern dieser Art ist die Kohlensäure durch eine Druckpumpe in das Wasser gebracht. Auch das Perlen, Moussiren des Champagners, des Bieres, rührt von Kohlensäuregas her. In diese, durch Gährung entstehenden Getränke kommt das Gas dadurch, dass man die letzte Periode der Gährung in verschlossenen Gefässen, in Flaschen, vor sich gehen lässt. Wie schon oben gesagt ist, wird bei der Gährung (Alkoholgährung) Kohlensäure gebildet; kann diese nicht entweichen, so häuft sie sich in den Flüssigkeiten an. Uebrigens bereitet man jetzt vielfach auch moussirende Weine nach Art des künstlichen Selterswassers und Sodawassers, nämlich durch Einpumpen von Kohlensäuregas.

Giesst man kohlensäurehaltiges Wasser in Kalkwasser, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag von unlöslichem, neutralem kohlensauren Kalke; dieser löst sich aber auf vermehrten Zusatz des Wassers wieder auf, indem löslicher zweifach kohlensaurer Kalk entsteht. Auf diese Weise kann man erkennen, ob ein Wasser freie Kohlensäure enthält. Kocht man ein Wasser, das zweifach kohlensauren Kalk gelöst enthält, so geht Kohlensäuregas weg und in Folge davon trübt es sich durch Ausscheidung von neutralem kohlensauren Kalk. Auch schon beim Stehen an der Luft dunstet aus solchem Wasser Kohlensäure ab und findet Ausscheidung von kohlensaurem Kalk statt. Das Brunnenwasser und Quellwasser enthalten häufig zweifach kohlensauren Kalk (Seite 274).

Das Kohlensäuregas lässt sich nicht allein durch Kälte und Druck zu Flüssigkeit verdichten, sondern es kann auch durch hinreichend niedrige Temperatur zum Erstarren gebracht werden. Faraday zuerst erhielt die flüssige Kohlensäure auf die bei Ammoniak (Seite 451) beschriebene Weise, indem er in dem einen Schenkel einer zweischenkligen zugeschmolzenen Glasröhre, Schwefelsäure auf ein Kohlensäure-Salz wirken liess. Später gelang es Thilorier grössere Mengen von flüssiger Kohlensäure darzustellen, mittelst eines, auf dasselbe Princip gegründeten, aus zwei schmiedeeisernen Cylindern bestehenden Apparats. Er brachte in den einen dieser Cylinder (den Generator) zweifach kohlensaures Natron und Wasser, und stellte in denselben ein cylindrisches Gefäss, das concentrirte Schwefelsäure enthielt. Durch vorsichtiges Neigen des mittelst eines Schraubenhahns verschlossenen Generators, liess er dann die Schwefelsäure allmälig zu dem Kohlensäure-Salze fliessen. Da das aus diesem entwickelte Kohlensäuregas nicht entweichen konnte, so verdichtete es sich zu Flüssigkeit. Der Generator wurde hierauf mittelst einer kupfernen

Röhre mit dem zweiten Cylinder (dem Recipienten) in Verbindung gesetzt; in diesen destillirte die flüssige Kohlensäure aus dem Generator über, weil in Folge des chemischen Processes dessen Temperatur höher war, als die des Recipienten. Mareska und Donny modificirten und verbesserten den Apparat.

Jetzt benutzt man zum Verflüssigen des Kohlensäuregases fast nur noch den Compressions-Apparat von Natterer, der bei Stickstoffoxydul abgebildet und beschrieben ist (Seite 425)[1]. Die Kautschukröhre, durch welche der Druckpumpe das Gas zugeführt wird, steht mit einer langen Chlorcalciumröhre in Verbindung und diese mit einem, das Kohlensäuregas enthaltenden Gassacke, oder mit einem hinreichend grossen Entwicklungs-Apparate für das Gas. Wird im letzteren Falle Salzsäure zur Entwicklung benutzt, so muss das Gas vor dem Eintreten in die Chlorcalciumröhre eine Wasserflasche passiren. Nachdem etwas Kohlensäuregas in das Verdichtungsgefäss gepumpt ist, öffnet man dessen Hahn, um das Gas, und mit ihm die Luft, ausströmen zu lassen, und diese Operation wiederholt man noch einmal. Das Verdichtungsgefäss wird vor dem Versuche gewogen; nach zweistündigem bis dreistündigem Pumpen erhält man in demselben etwa 300 bis 360 Grm. flüssige Kohlensäure.

Die flüssige Kohlensäure ist farblos, durchsichtig, leicht beweglich wie Wasser, das Licht weniger stark brechend als dieses. Ihr specifisches Gewicht ist, nach Thilorier, bei 0° C.: 0,830. Sie dehnt sich beim Erwärmen auf bemerkenswerthe Weise aus, ihre Ausdehnung ist nämlich weit bedeutender als die der Gase; 20 Vol. flüssige Säure von 0° werden zu 29 Vol. bei + 30° C. und ihr specifisches Gewicht vermindert sich von 0,900 auf 0,600 beim Erwärmen von — 20° C. auf + 30° C., so dass 100 Vol. von — 20° 150 Vol. von + 30° geben (Thilorier). Mitchell fand das specifische Gewicht bei 0° C.: 0,93, bei 30° C.: 0,7385, was einer etwas geringeren Ausdehnung entspricht.

Ueber die Spannkraft der flüssigen Kohlensäure liegen zahlreiche Angaben vor. Nach Thilorier übt der Dampf der flüssigen Kohlensäure bei — 20° C. einen Druck von 26 Atmosphären, bei 0° C. einen Druck von 36 Atmosphären und bei + 30° C. einen Druck von 73 Atmosphären aus. Die folgenden Tabellen über die Spannkraft rühren, die erstere von Faraday, die zweite von Mareska und Donny her.

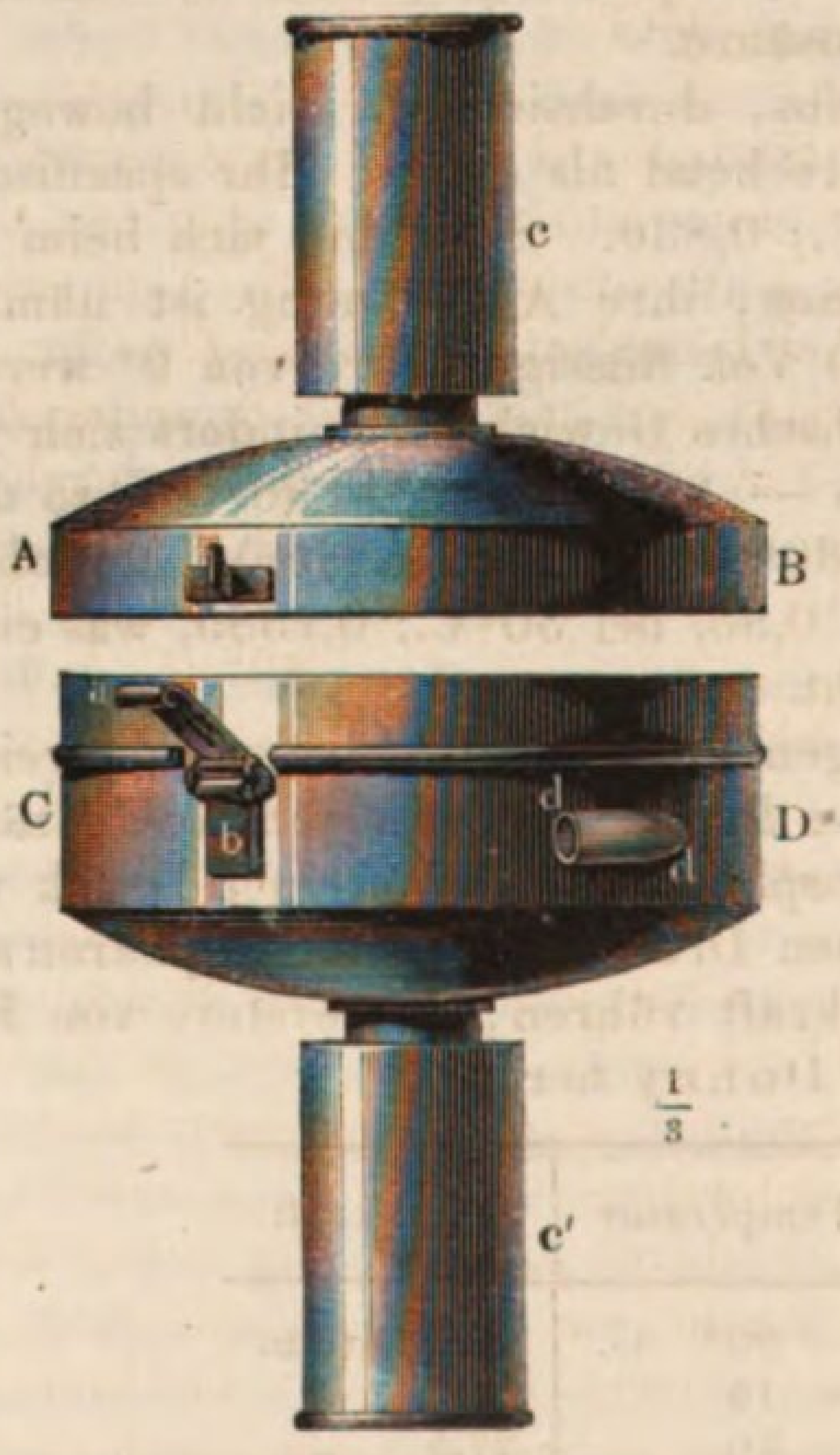
Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
— 59,4° C.	4,6 Atom.	— 20° C.	23,6 Atom.
— 48,8	7,7 „	— 15	25,3 „
— 36,6	12,5 „	— 10	27,5 „
— 30,5	15,4 „	0	36 „
— 26,1	17,8 „	+ 6,3	42 „
— 20,0	21,5 „	+ 10	46 „
— 15,0	24,7 „	+ 15,5	52 „
— 12,2	26,8 „	+ 19	57 „
— 9,4	29,1 „	+ 23,5	63 „
— 5,0	33,1 „	+ 27	68 „
— 0,0	38,5 „	+ 30,7	74 „
		+ 34,5	80 „

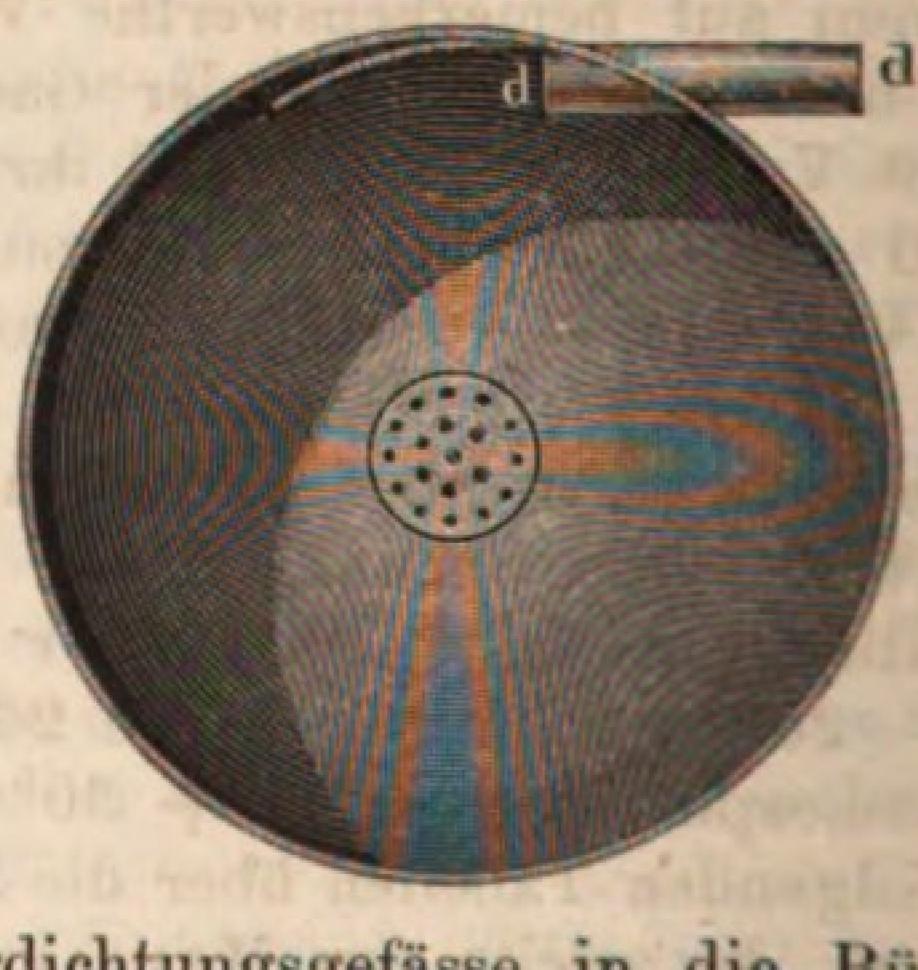
[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 169; siehe auch Chem. Wörterbuch, Artikel Kohlensäure.

Von Wasser wird die flüssige Kohlensäure in nur geringer Menge gelöst, der nicht gelöste Theil schwimmt auf dem Wasser. Mit Alkohol, Aether, Steinöl, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff lässt sie sich in jedem Verhältnisse mischen, nicht aber mit fetten Oelen.

Die Menge der Wärme, welche bei dem rapiden Verdampfen der flüssigen Kohlensäure gebunden wird, ist höchst bedeutend. Nach Thilorier sinkt ein Weingeist-Thermometer, dessen Kugel von einem Strome der flüssigen Säure getroffen wird, auf — 90° C. Oeffnet man den Hahn des Gefässes, in welchem das Kohlensäuregas verdichtet worden, die Mündung des Gefässes nach unten gekehrt, so erstarrt ein Theil der ausströmenden flüssigen Säure in Folge der raschen Vergasung; es zeigt sich eine weisse Wolke von schneeartiger starrer Säure. Leitet man einen dünnen Strahl der flüssigen Säure in einen trocknen Kolben oder eine Büchse, so sammelt sich in diesen die erstarrte Säure an. Fig. 219 veranschaulicht eine von Natterer für den Zweck empfohlene Messingbüchse. *A* und *C* sind zwei auf einander zu steckende Theile. Da wo die Wölbung derselben in die, mit einem Holzmantel versehenen Handhaben *cc'* übergeht, sind feine Sieböffnungen vorhanden. Durch die seitliche Messingröhre *d* lässt man den Strahl der flüssigen Kohlensäure aus dem Verdichtungsgefässe in die Büchse einströmen; die vergaste Säure geht durch die Sieböffnung weg, die erstarrte Säure bleibt zurück und kann, nachdem die Büchse geöffnet ist, herausgenommen und verwandt werden. Es war Thilorier, welcher zuerst die Kohlensäure in starrem Zustande erhielt.

Fig. 219.





Die starre Kohlensäure tritt als lockere weisse Masse auf, welche sich zusammendrücken lässt und dann zusammengeballtem Schnee gleicht. Sie verdunstet weit weniger rasch als die flüssige Säure, sowohl weil sie kälter ist, als auch wegen ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und weil sie auch die Schmelzwärme aufnehmen muss. Nach Mitchell bedürfen 20 Grammen der starren Säure, im zusammengedrückten Zustande bei + 25° C. $3^1/_2$ Stunden, um vollständig zu verdunsten, und wickelt man sie in Baumwolle, so ist noch mehr Zeit erforderlich. Berührt man

die starre Säure auf einer glatten Fläche mit dem Finger, so gleitet sie schnell fort, wie vom Winde getragen. In lockerem Zustande auf die Haut gebracht, erzeugt sie nicht das Gefühl grosser Kälte, weil sie gleichsam auf einer Schicht Kohlensäuregas schwimmt, welche die innige Berührung mit der Haut hindert (Leidenfrost's Versuch); drückt man sie aber auf die Haut, so entsteht eine weisse Blase und nachher eine Wunde, ganz so als ob man sich verbrannt hätte.

Nach Mitchell liegt der Schmelzpunkt der starren Säure bei — 65° C., nach Faraday bei — 57°, und ihre Spannkraft beträgt dabei, nach Faraday, 5,3 Atmosphären. Dies ist eine für einen starren Körper bemerkenswerthe starke Spannkraft und wenn man unter dem Siedepunkt die Temperatur versteht, bei welcher die Spannkraft des Dampfes der Körper 1 Atmosphäre beträgt, so liegt der Siedepunkt der starren Kohlensäure weit niedriger als der Schmelzpunkt derselben [1]). Faraday giebt folgende Tabelle über die Spannkraft der starren Kohlensäure.

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
— 57° C.	5,33 Atom	— 70,5° C.	2,28 Atom
— 59,4	4,6 „	— 77,2	1,36 „
— 63,9	3,6 „	— 99,4	1,14 „

Nach dieser Tabelle würde der Siedepunkt noch unter — 99° C. liegen. Regnault umgab das Gefäss eines Luftthermometers mit starrer Kohlensäure und liess diese an der Luft verdampfen; die Temperatur sank dabei auf — 78° C. herab, welche Temperatur Regnault für den Siedepunkt der Säure nimmt [2]). Pouillet hat fast genau dieselbe Zahl, nämlich — 79° C. gefunden, während Thilorier angiebt, dass durch die Verdunstung der starren Kohlensäure eine Temperatur von — 95 bis — 98 hervorgebracht werden könne, und Mitchell, dass dadurch die Temperatur, bei einer Lufttemperatur von + 30° C., auf — 89° C. und im luftleeren Raume auf — 97° C. herabsinke.

Mit etwas Aether vermischt bildet die starre Kohlensäure eine breiige Masse, welche wegen der besseren Wärmeleitungsfähigkeit rascher verdampft als die starre Säure allein. Ein solches Gemisch ist deshalb ein treffliches Mittel sehr niedrige Temperatur hervorzubringen; verschiedene Gase werden verflüssigt, wenn man sie in Röhren treten lässt, die in dem Gemische stehen, oder von demselben umgeben sind, z. B. Chlorgas, Stickstoffoxydulgas, Schwefelwasserstoffgas, schweflige Säure. Die erkältende Wirkung des Gemisches wird begreiflich durch Mitwirkung einer Luftpumpe erhöht. Flüssige Kohlensäure kommt in dem Gemische zum Erstarren; Mitchell giebt an, dass die so erstarrte Säure weiss, undurchsichtig sei, während sie Faraday als einen durchsichtigen eisähnlichen Körper beschreibt. Auch Loir und Drion sagen, dass die so erstarrte Säure eisähnlich sei, und fügen hinzu, dass sie sich in Krystalle, anscheinend würfelförmige, zertheilen lasse.

Loir und Drion erhielten die eisartige Säure unmittelbar aus Kohlensäuregas, indem sie dies unter einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären in eine unten zugeschmolzene Röhre treten liessen, welche aufrecht in

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LVI, S. 156 — [2]) Pogg. Ann., Bd. LXXVII, S. 107.

einem Bade von verflüssigtem Ammoniakgase befestigt war. Das ganz geschlossene Bad stand durch eine Röhre mit einer kräftigen Luftpumpe in Verbindung, welche den Ammoniakdampf aus dem Bade wegholte und dadurch die Temperatur desselben auf — 80 bis — 90° C. erniedrigte. Das Kohlensäuregas wurde in einer Retorte aus zweifach kohlensaurem Natron durch Erhitzen entwickelt. In dem Halse der Retorte befand sich Chlorcalcium, um das Gas zu trocknen. Die Mündung des Halses war durch eine Röhre mit der Verdichtungsröhre verbunden und ausserdem durch eine andere Röhre mit einem kleinen Manometer, um den Druck des Gases in der Retorte zu erkennen [1]). Das flüssige Ammoniak, zum Kältebade, war, beiläufig gesagt, nach dem Verfahren von Bussy erhalten (S. 451).

Die Verwendung des Kohlensäuregases ist eine sehr mannigfaltige und ausgedehnte. Sehr bedeutende Mengen des Gases dienen zur fabrikmässigen Bereitung von zweifach kohlensaurem Natron. Wie II, 2, Seite 305 u. ff. gesagt ist, benutzt man dazu entweder das Kohlensäuregas, welches für sich und mit Wasser hier und da der Erde entströmt, oder man entwickelt das Gas aus kohlensaurem Kalk (gewöhnlich Kreide) durch Salzsäure (so in den Sodafabriken), oder aus kohlensaurer Magnesia (Magnesit) durch Schwefelsäure. Die Entwicklungs-Apparate sind von Blei oder verbleitem Gusseisen und mit einem Rührer versehen.

In Bleiweissfabriken fällt man das Bleiweiss (bas. kohlensaures Bleioxyd) durch Kohlensäuregas aus einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, oder verwendet das Gas in anderer Weise zur Bildung dieser Farbesubstanz (II, 3, Seite 333). In den Rübenzuckerfabriken benutzt man das Gas, um den Kalk als kohlensauren Kalk aus dem Zuckersafte zu fällen.

Für die letzteren beiden Verwendungen macht es nichts aus, wenn dem Kohlensäuregase Luft oder ein anderes Gas beigemengt ist; das Gas lässt sich deshalb dafür billig durch Verbrennen von Cokes und Holzkohlen darstellen, wo es gemengt mit dem Stickstoffgase der Verbrennungsluft erhalten wird. Man treibt entweder Luft mittelst eines Gebläses durch einen mit glühenden Kohlen gefüllten Cylinder oder Ofen, oder saugt Luft durch diese (II, 3. S. 334). In den Rübenzuckerfabriken benutzt man jetzt sehr häufig auch die aus einem Kalkofen abziehende kohlensäurehaltige Luft, indem man dieselbe mittelst einer Saug- und Druckpumpe aus dem oberen Theile des Ofens holt und durch den Zuckersaft drückt.

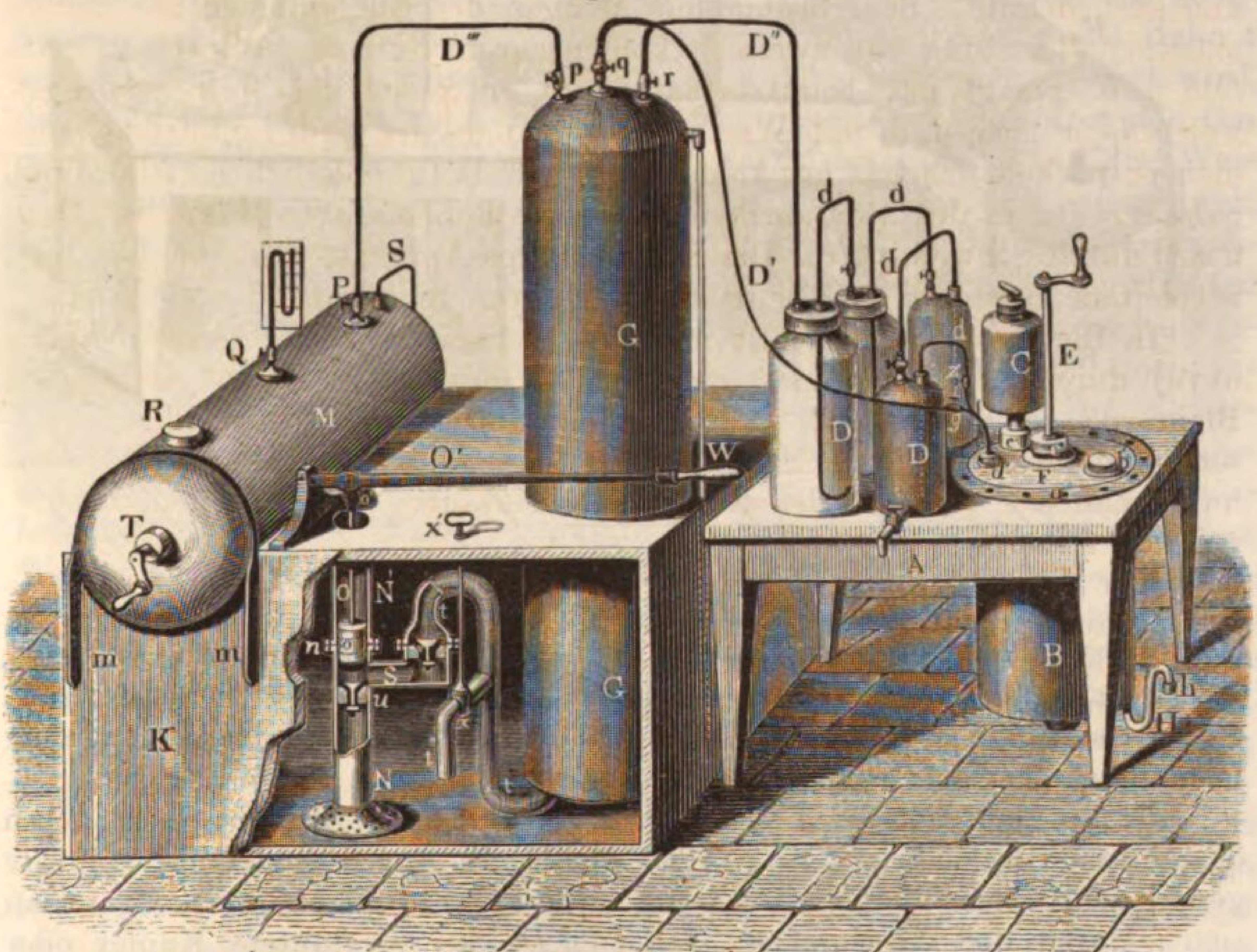
Ozouf [2]) hat ein sinnreiches Verfahren angegeben, um aus einem mit anderen Gasen gemengten Kohlensäuregase reines Kohlensäuregas zu gewinnen. Das durch Verbrennen von Cokes erhaltene, gekühlte und gewaschene Gas wird durch die Pumpe in eine Reihe von Gefässen getrieben, durch welche eine kalte, 9° B. zeigende Lösung von kohlensaurem Natron dem Gasstrome entgegenfliesst. Es entsteht so eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natron, welche, in einem Cylinder auf 100° C. erhitzt, reines Kohlensäuregas ausgiebt, das unmittelbar verwandt oder in einen Gasometer geleitet wird. Die zurückbleibende Lösung von einfach kohlen-

[1]) Dingler's Polyt. Journ., Bd. CLXI, S. 38, mit Abbildung des Apparats. — [2]) Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLXXVII, S. 220.

saurem Natron wird nach dem Erkalten wiederum in eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natron verwandelt.

In grosser Menge wird endlich das Kohlensäuregas zur Fabrikation von Mineralwässern und namentlich der als Luxuswasser dienenden Brausewässer, des Sodawassers und Selterser Wassers, so wie von moussirenden Weinen, Limonaden und dgl. benutzt. Dazu muss das Kohlensäuregas nicht allein frei von Luft, überhaupt anderen Gasen sein, sondern es muss auch einen völlig reinen Geruch besitzen, also frei sein von riechendem Dunste [1]). Man sättigt die betreffenden Flüssigkeiten (Salzlösungen, Weine u. s. w.) mit dem reinen Gase unter einem Drucke von mehreren Atmosphären. Zahllose Apparate sind für diesen Zweck empfohlen; der in Fig. 220 abgebildete Apparat scheint mir in mancher Hinsicht Vorzüge vor anderen zu haben.

Fig. 220.

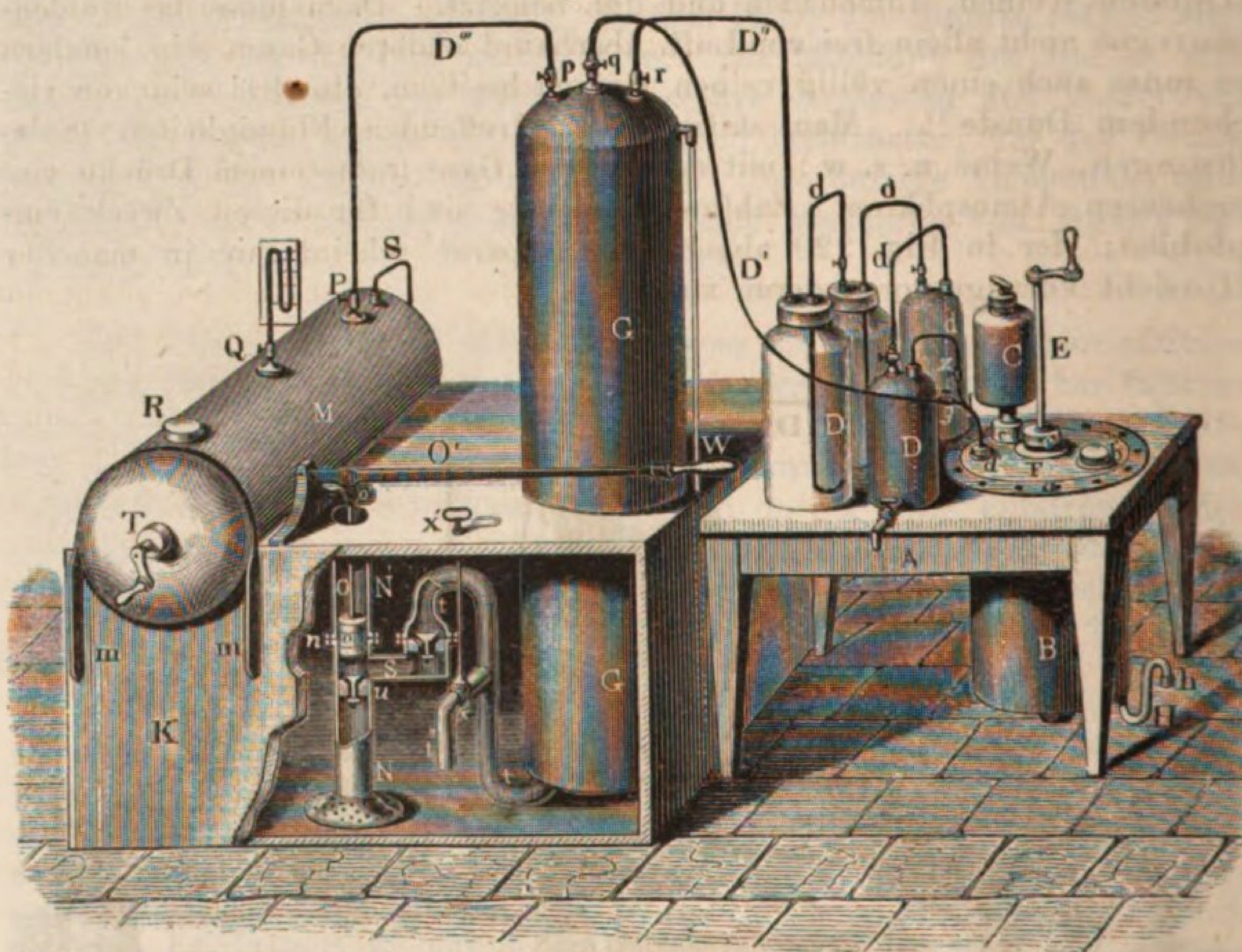


Der Tisch *A* trägt die Theile des Apparats, welche zur Entwicklung des Kohlensäuregases und zum Waschen des Gases dienen. *B* ist der Kohlensäuregenerator von Blei und zweckmässig mit eisernen Schienen umlegt; er wird durch die, mit einer Schraube zu verschliessenden Oeffnung *b*, mit gepulverter Kreide oder Magnesit und der nöthigen Menge Wasser gefüllt. *C* ist der Behälter für die concentrirte Schwefelsäure, welche man nach Belieben, mittelst eines Stöpselventils, in den Generator

[1]) Frei von Luft muss namentlich das Kohlensäuregas sein, was zur Bereitung von Stahlwässern dienen soll; die Beimischung von Luft veranlasst die Entstehung und Ausscheidung von Eisenoxydhydrat aus dem gelösten kohlensauren Eisenoxydul.

fliessen lassen kann, um das Kohlensäure-Salz zu zersetzen. Das Schwefelsäuregefäss steht mit dem Generator durch eine Röhre so in Verbindung, dass darin der Druck gleich stark ist, wie in dem Generator. *E* ist das durch eine Stopfbüchse gehende Rührwerk; *Hh* ist das Rohr zum Ab-

Fig. 221.



lassen des Inhalts aus dem Generator. Für die Anwendung von Magnesit, als Material zur Entwicklung der Kohlensäure, muss der Generator von einem Dampfmantel umgeben sein, um ihn durch Wasserdampf, aus dem Dampfkessel, erhitzen zu können.

Das in dem Generator *B* entwickelte Kohlensäuregas entweicht durch das Rohr *d'*, welches sich in 2 Arme theilt, die durch die Hähne *g* und *z* geschlossen werden können. Ist *g* geschlossen, so geht das Gas, wie man sieht, durch die Waschgefässe *DddddD*, aus verzinntem Kupfer oder starkem Glas, in denen sich resp. Lösung von Eisenvitriol, gemischte Lösung von Eisenvitriol und zweifach kohlensaurem Natron (also kohlensaures Eisenoxydul in Wasser suspendirt) und Wasser befinden, und tritt dann durch das Rohr *D''*, bei geöffnetem Hahn *r*, in den Gasbehälter *G G*. Es versteht sich von selbst, dass man die Luft aus dem Generator und den Waschflaschen durch das Kohlensäuregas verdrängen lässt, ehe man das Rohr *D''* mit dem Gasbehälter verbindet, im Falle nicht schon der ganze Apparat mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

Der Gasbehälter *GG* ist ein, oben und unten gewölbter Cylinder aus starkem, innen verzinntem Kupferblech, ohngefähr 6 Fuss lang und 1 bis $1^1/_2$ Fuss im Durchmesser haltend und mit einem Wasserstandzeiger versehen. Er steht mit seinem untern Theile in einem Wasserbehälter,

einem Kasten aus dicken eichenen Brettern zusammengefügt und mit verzinntem Kupferblech ausgeschlagen. Mittelst einer Druckpumpe, deren Einrichtung aus der Abbildung ersichtlich, wird der Gasbehälter, bei geschlossenem Hahne *x* im Wasserbehälter, vor der Entwicklung der Kohlensäure, ganz mit Wasser gefüllt, wobei man der darin enthaltenen Luft oben einen Ausweg gestattet, jedoch natürlich nicht durch die Röhren *D''* und *D'*, wo sie in den Kohlensäureapparat gedrängt werden würde, sondern durch *D'''*, bei geöffnetem Hahne *p*, wo sie in den liegenden Cylinder *M* tritt, aus dem sie durch die Oeffnung *R* entweichen kann. Ist eine der drei Röhren noch nicht mit dem Gasbehälter in Verbindung gesetzt, so lässt man die Luft aus der Oeffnung für diese Röhre entweichen.

Nachdem der Gasbehälter *G G* mittelst der Druckpumpe völlig mit Wasser gefüllt ist, kann zur Füllung desselben mit Kohlensäuregas geschritten werden. Man schliesst oben den Hahn *p*, wenn derselbe geöffnet war, eben so den Hahn *q*, öffnet unten im Wasserbehälter den Hahn *x* und oben den Hahn *r*, durch welchen das Kohlensäuregas zugeführt wird, das man nun lebhaft im Generator *B* entwickelt. Das eintretende Gas drängt das Wasser aus dem Gasbehälter durch das Rohr *t t''* in den Wasserkasten zurück und wenn aus dieser Röhre, durch das Wasser hindurch, Gasblasen an die Oberfläche kommen, ist der Gasbehälter völlig mit Kohlensäuregas gefüllt. Werden dann die Hähne *r* und *x* geschlossen und wird hierauf die Druckpumpe wieder in Thätigkeit gesetzt, so wird das Kohlensäuregas im Gasbehälter durch das von unten eindringende Wasser comprimirt. Kennt man den Rauminhalt des Gasbehälters und ist der Wasserstandszeiger graduirt, so lässt sich aus der Volumverminderung des Gases der Druck, der Grad der Verdichtung erkennen. Wird z. B. der Gasbehälter zu $^4/_5$ voll Wasser gepumpt, so befindet sich das Gas über dem Wasser unter einem Drucke von 5 Atmosphären. Sicherer ist es, ein Manometer an dem Behälter anzubringen. Eine bemerkenswerthe Absorption des Gases vom Wasser findet nicht statt, weil das Wasser nicht mit dem Gase durchgerührt wird, was unerlässlich, wenn Absorption erfolgen soll. Der Hahn *q*, welcher den Gasbehälter mit dem Generator *B* in Verbindung setzt, wird geöffnet, wenn letzterer entleert werden soll.

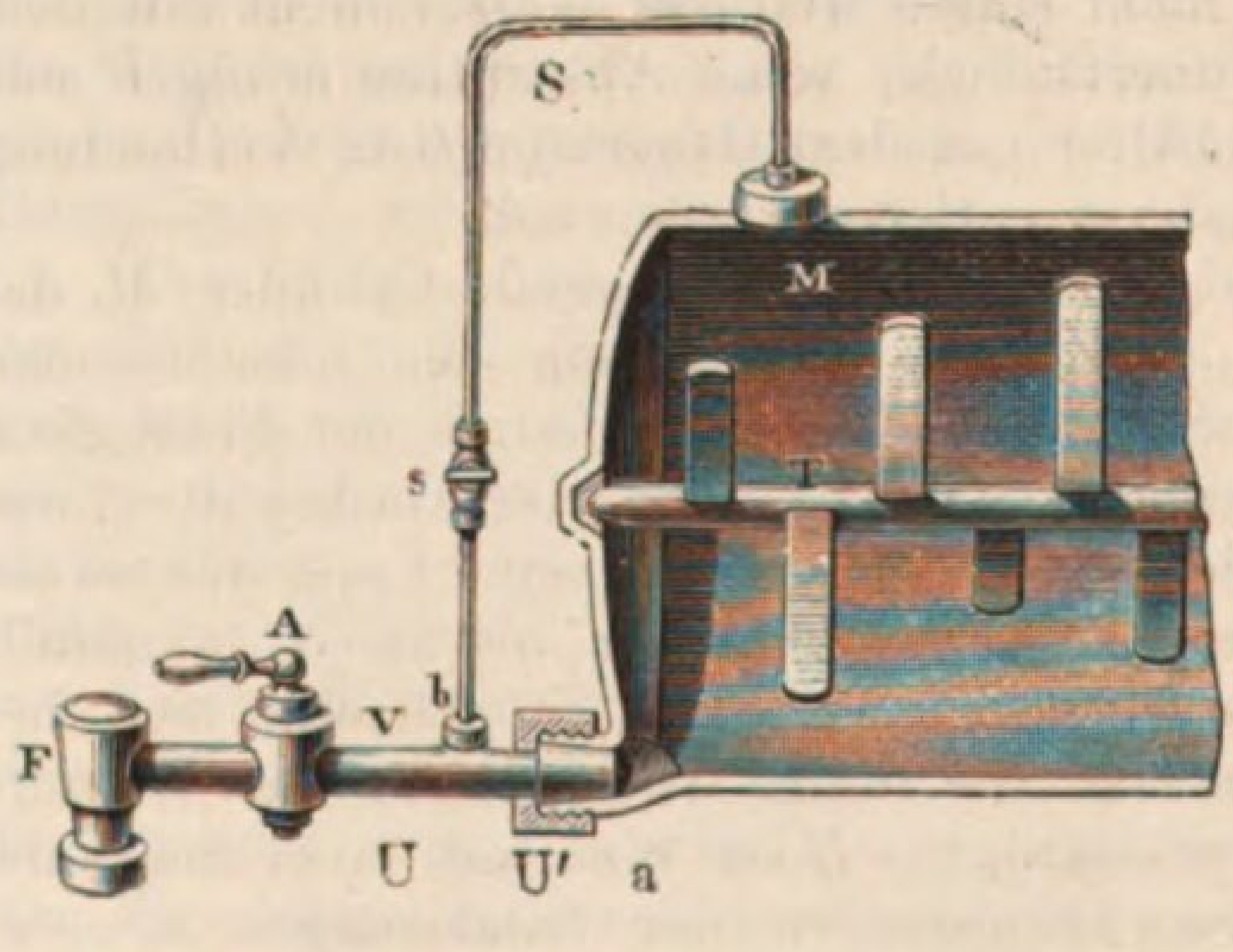
Der dritte Haupttheil des Apparats ist der liegende Cylinder *M*, das Mischgefäss, in welchem die eigentliche Darstellung der moussirenden Flüssigkeit, die Auflösung der Salze und die Imprägnation der Flüssigkeit mit dem Kohlensäuregas stattfindet. Er ist, wie der Gasbehälter, aus starkem, verzinntem Kupferbleche angefertigt und seine Capacität ist so, dass er von 150 bis 200 Pfund Wasser ohngefähr bis zu $^3/_4$ angefüllt wird. Durch seine Längenaxe geht ein, in einer Stopfbüchse sich bewegender Rührer *T*, durch den man die innige Vermischung des Wassers mit dem Kohlensäuregase bewerkstelligt. *R* ist eine mit einer Schraube zu verschliessende Oeffnung zum Einbringen der Salzlösungen u. s. w. und zum Entweichen der Luft (für welchen letztern Zweck auch wohl noch ein besonderer Lufthahn vorhanden ist), *Q* ist ein Manometer, um den Druck des Gases über dem Wasser zu erkennen, *P* ist der zu der Röhre *D'''* gehörende Hahn, durch welchen das comprimirte Gas aus dem Gasbehälter eintritt. *S* ist ein dünnes Rohr, welches mit dem Abzapfrohre in Verbindung steht, wie es aus Fig. 222 (a. f. S.) ersichtlich ist.

Angenommen, es solle ein kohlensäurehaltiges Wasser bereitet werden. Das Mischgefäss *M* wird ganz mit Wasser gefüllt (destillirtes, für Mineralwasser) wobei man die letzten, an der Wand haftenden Luftbläschen durch vorsichtiges Bewegen des Rührers entfernt, dann wird *R* durch Aufschrauben der Kapsel geschlossen. Nunmehr öffnet man die Hähne *p* und *P*, um das in *M* enthaltene Wasser unter denselben Druck zu bringen, in welchem sich das auf etwa $^1/_5$ seines Volumens zusammengepresste Kohlensäuregas im Gasbehälter befindet. Durch diesen Druck lässt man einen Theil des Wassers aus *M* durch den vorsichtig geöffneten Abzapfhahn austreiben, wobei der kleine Hahn *s* an *S* (Fig. 222) geschlossen sein muss. Da die Capacität von *M* bekannt ist, so weiss man, wie viel Wasser abfliessen muss, um ein bestimmtes Gewicht des Wassers in *M* zu behalten, nämlich das Gewicht, für welches die festen Bestandtheile des Wassers berechnet und abgewogen sind.

Man sättigt nun das in *M* zurückgebliebene Wasser unter einem Drucke von etwa $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären, mit Hülfe des Rührers, mit Kohlensäuregas, indem man, wenn nöthig, den erforderlichen Druck von Zeit zu Zeit durch Einpumpen von Wasser in den Gasbehälter *G* herstellt. Das Manometer leitet hierbei. Nachdem die Sättigung bewerkstelligt ist, schliesst man den Hahn *P* und öffnet man *R*, um die über dem Wasser befindliche Kohlensäure entweichen zu lassen, bringt dann schnell die verschiedenen Ingredienzien, theils in Substanz theils in Lösung ein [1]) schliesst hierauf *R* wieder, und beendigt nun die Sättigung mit Kohlensäure unter dem beabsichtigten Drucke durch Drehen des Rührers.

Um bei grösserem Betriebe unausgesetzt comprimirtes Kohlensäuregas für mehrere Apparate vorräthig zu haben, lässt man bei solchem Betriebe das in einem grösseren Generator entwickelte Kohlensäuregas, nachdem es die Waschflaschen passirt ist, in einen Gasometer treten, holt es aus diesem durch eine Saug- und Druckpumpe und treibt es mittelst dieser in ein Kohlensäure-Reservoir, einen stehenden Cylinder aus verzinntem starkem Kupferblech, der mit einem Manometer versehen ist, und comprimirt es in diesem auf etwa $^1/_8$ seines Volumens. Auf dem Wege von der Pumpe in das Reservoir, geht das Gas durch einen stehenden Cylinder,

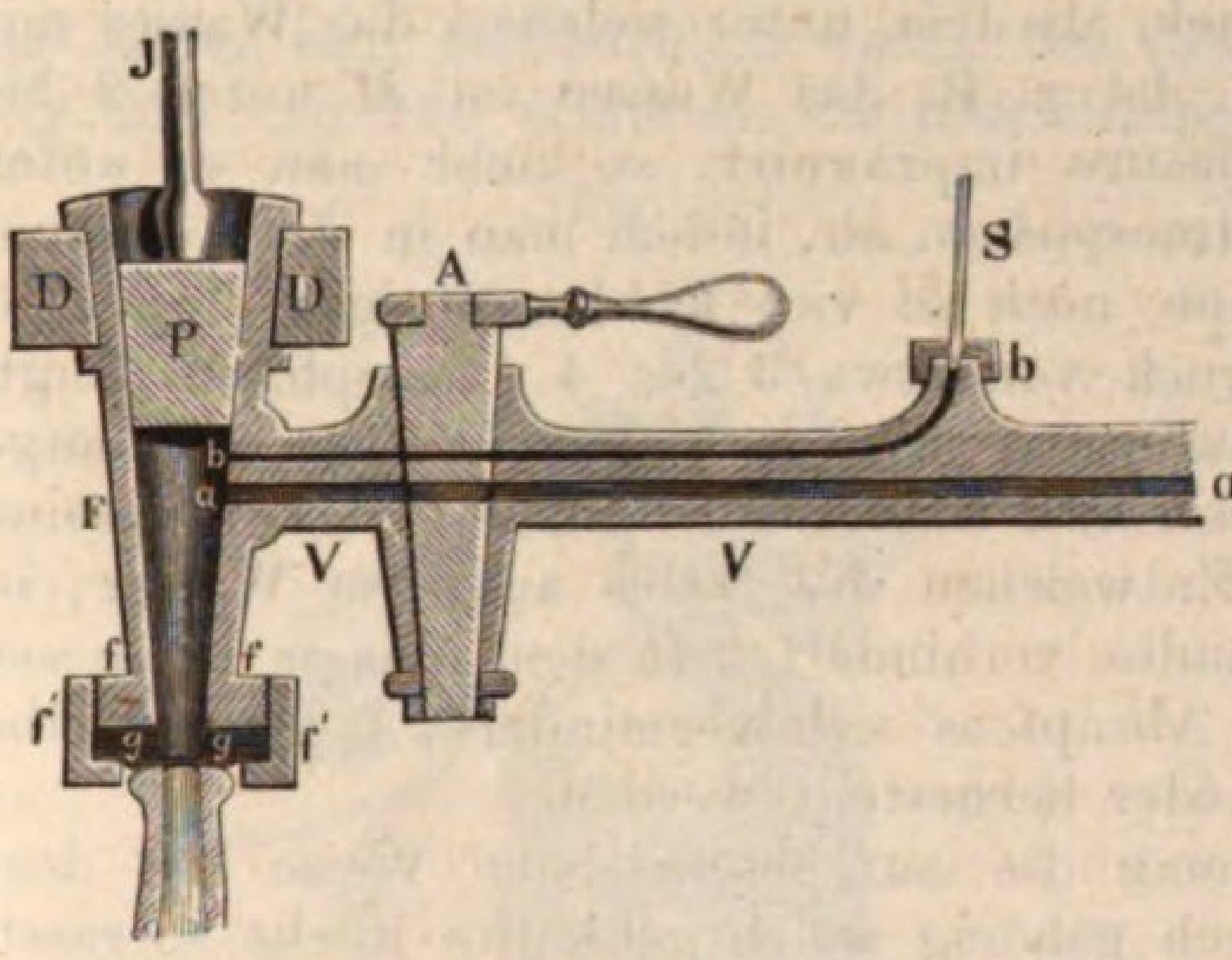
Fig. 222.



1) Würde es, um keinen Verlust an Kohlensäure zu erleiden, wenigstens in manchen Fällen, nicht gerathener sein, die Ingredienzien vor der Sättigung des Wassers mit Kohlensäuregas, in das noch ganz volle Mischgefäss zu bringen? Oder ist die Entfernung der Kohlensäure über dem Wasser erforderlich, weil sie die Luft des Wassers und die letzten Spuren der Luft des Apparats enthält.

der eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natron und, zwischen zwei Siebplatten, körnige Knochenkohle enthält. Vom oberen Theile des Reservoirs geht ein Rohr zum Wegleiten der Kohlensäure ab und dies zweigt sich nach den verschiedenen Mischgefässen *M* oder deren Gasbehälter *G* ab, so dass man beliebig Kohlensäuregas in jene oder diese eintreten lassen kann.

Fig. 223.



Es ist klar, dass ein grosser Theil der absorbirten Kohlensäure aus dem Wasser entweichen würde, wenn man dasselbe durch einen gewöhnlichen Hahn aus dem Cylinder *M*, dem Mischgefässe, auf Flaschen abziehen wollte. Es würde moussirend aus dem geöffneten Hahne ausfliessen, wie es der Fall, wenn das Wasser, wie in Kurgärten, sogleich getrunken wird. Um das Wasser ohne Verlust an Kohlensäuregas auf Flaschen zu füllen, befindet sich an *M* die in Fig. 222 und Fig. 223 gezeichnete Vorrichtung zum Abzapfen. Das Abflussrohr *V* ist von Messing mit starken Wänden. Der zum Ausfliessen des Wassers bestimmte Canal *a* hat etwa $^1/_3$ Zoll Durchmesser im Lichten. Oberhalb dieses Canals ist die messingene Wand der Länge nach durchbohrt, und diese Durchbohrung *b* mündet in die vom Mischgefässe *M* ausgehende enge Röhre *S* (Fig. 223). Der Hahn *A* der Röhre *V* ist ebenfalls zweimal durchbohrt und zwar so, dass die beiden Oeffnungen genau den beiden Canälen *a* und *b* entsprechen. Wird nun an die Ausflussöffnung *F* des Rohrs die Mündung einer Flasche, gegen die dort liegende Scheibe von vulcanisirtem Kautschuk stark gedrückt und der Hahn *A* geöffnet, so setzt sich natürlich die Luft der Flasche mit dem Gase in *M*, in Rücksicht auf den Druck, ins Gleichgewicht, da eine Verbindung der Flasche mit dem Gasraume in *M*, durch die obere enge Durchbohrung des Rohres *V*, die obere enge Durchbohrung des Hahnes *A* und die Röhre *S*, stattfindet. Das in die Flasche fliessende Wasser treibt auf diesem Wege die Luft aus der Flasche in den Gasraum von *M* und es kommt in diesen Raum atmosphärische Luft. Sie wird von der ruhig stehenden Flüssigkeit nicht absorbirt; man hält sie jetzt selbst für Eisenwässer unschädlich, während man früher die Flaschen für diese Wässer mit Kohlensäure füllte, um nicht Luft nach *M* zu bringen. Während des Einfliessens des Wassers in die Flaschen umgiebt der Arbeiter die Flaschen mit einem in Angeln gehenden Halbcylinder aus starkem Drahtgewebe, um sich gegen Verletzung durch zerspringende Flaschen zu schützen.

Da sich die Luft, resp. das Kohlensäuregas, in den Flaschen nur unter gewöhnlichem Drucke, unter dem Drucke einer Atmosphäre befindet, so wird natürlich der Druck im Gasraume von *M* abnehmen, so-

bald die Flaschen mit demselben, auf eben beschriebene Weise, in Verbindung gebracht werden und in Folge davon würde ein Theil, wenn auch ein kleiner Theil, Kohlensäure aus dem Wasser entweichen. Um dies zu verhüten, bewerkstelligt man das Abzapfen, die Füllung der Flaschen, unter stärkerem Druck, als dem, unter welchem das Wasser mit Kohlensäuregas gesättigt ist. Ist z. B. das Wasser im *M* unter 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären mit Kohlensäure imprägnirt, so zieht man es unter einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären ab, indem man in den Gasraum von *M* durch die Druckpumpe noch so viel Kohlensäuregas einpumpt, dass das Manometer einen Druck von etwa 3 bis 4 Atmosphären zeigt. Dieses Uebermaass an Kohlensäuregas wird von dem Wasser, so lange dasselbe ruhig steht, nicht absorbirt, sondern übt einen Druck auf seine Oberfläche aus, welcher das Entweichen des Gases aus dem Wasser, in Folge des besprochenen Umstandes, verhindert. In dem Maasse als dieser stärkere Druck während des Abzapfens sich vermindert, muss derselbe natürlich von Zeit zu Zeit wieder hergestellt werden.

Der geübte Arbeiter vermag die auf beschriebene Weise mit dem Wasser gefüllten Flaschen durch gehörig weich geklopfte Körke so rasch zu verkorken, dass ein nennenswerthes Entweichen von Kohlensäuregas nicht stattfindet, man hat indess auch Vorrichtungen, durch welche sich das Verkorken bewerkstelligen lässt, während die Flaschen noch gegen den Kautschukring angedrückt sind. *F* ist dann oben offen und stellt einen, sehr allmälig nach unten sich verjüngenden Conus dar. Vor dem Anpressen der Flaschen an *F* wird durch einen besonderen Stempel (Hebel) ein in Wasserdampf erweichter Kork von oben bis über die enge Durchbohrung des Hahnes *A* eingedrückt und dadurch die obere Oeffnung von *F* geschlossen, wie es Fig. 223 veranschaulicht. Ist dann die Flasche mit dem Wasser gefüllt, so wird mit dem Stempel der Kork in die Mündung der Flasche gedrückt. Die auf die eine oder andere Weise verkorkten Flaschen werden mit Draht verbunden und liegend aufbewahrt, damit der Kork stets mit Flüssigkeit bedeckt ist.

Anstatt des vorstehend beschriebenen Apparats, in welchem das Mischgefäss periodisch gefüllt und entleert wird, wendet man auch sogenannte continuirliche Apparate an. Bei diesen holt eine Saug- und Druckpumpe durch ein Rohr Wasser oder Salzlösung aus einem Reservoir und gleichzeitig durch ein anderes Rohr Kohlensäuregas aus einem Gasometer und treibt beide gemeinschaftlich in das Mischgefäss, dessen Rührer dabei unausgesetzt thätig ist. Das Verhältniss der Flüssigkeit zum Gase wird durch Hähne an den Röhren regulirt. Während so Flüssigkeit und Gas in das Mischgefäss gepumpt werden, werden zugleich auch aus demselben die Flaschen gefüllt. Selbstverständlich darf hierbei die Luft der Flaschen nicht in das Mischgefäss treten, sondern sie muss durch einen besondern Hahn oder ein passend belastetes Ventil entweichen [1]).

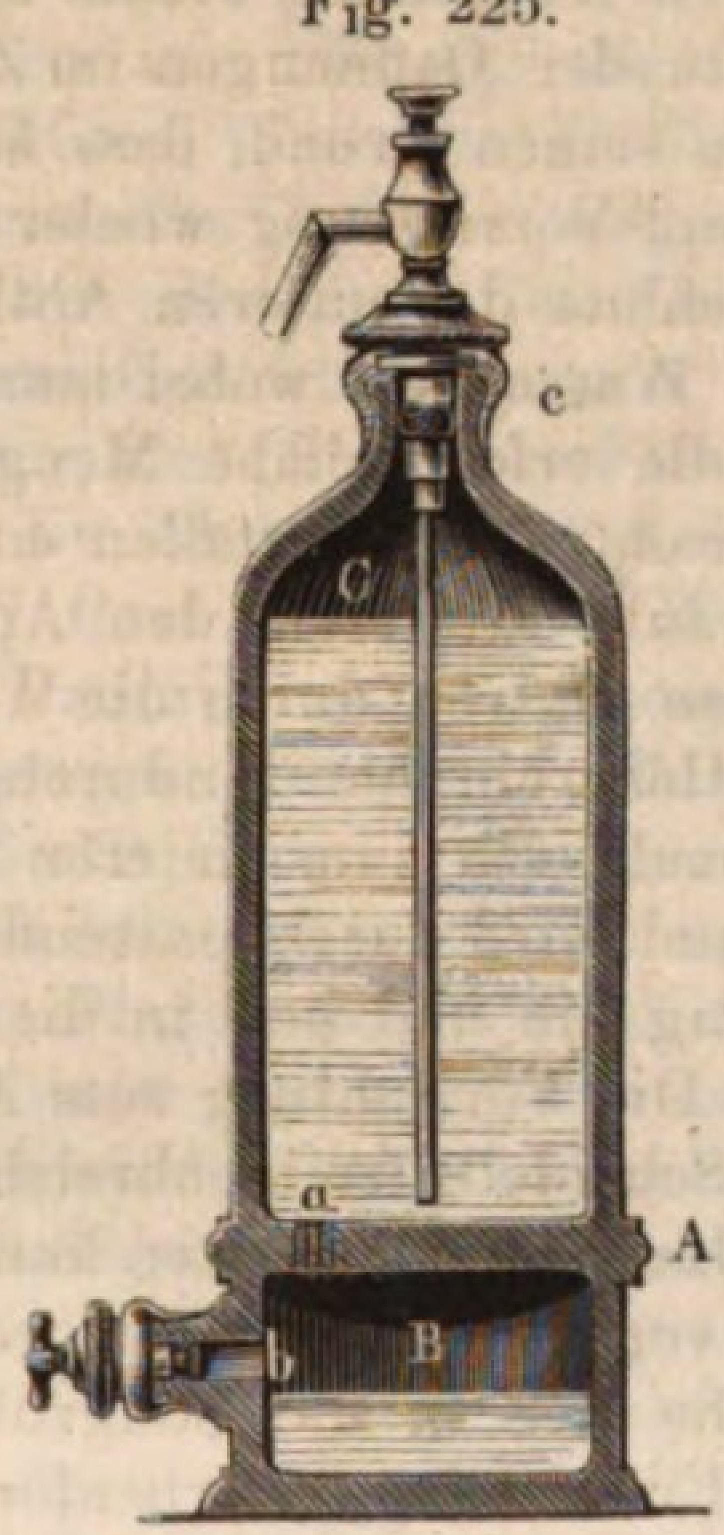
[1]) Abbildung eines solchen Apparats in Bolley's Handbuche der chemischen Technologie, erster Band, erste Gruppe. Nach dieser Abbildung gelangt aber die Luft der Flaschen in das Mischgefäss; Bolley sagt zwar, dass es auch anders sei, nach meinem Dafürhalten muss es aber anders sein. Ich will bemerken, dass die Fabrikanten von Sodawasser und Selterser Wasser, der unrichtigen Ansicht des Publicums, das Wasser sei um so besser, je mehr es Kohlensäure enthalte, zu sehr

Seitdem sich die Anstalten zur Fabrikation von Sodawasser und Selterser Wasser so verbreitet haben, wie es geschehen, seitdem diese kohlensäurehaltigen Wässer sehr billig fast überall verkauft werden, sind die kleinen Apparate zur Bereitung dieser Wässer in Haushaltungen, welche vor Jahren sehr gebräuchlich waren, fast völlig ausser Gebrauch gekommen. Fig. 224 und 225 erläutern die Einrichtung des einst sehr beliebten Lie-

Fig. 224.



Fig. 225.



big'schen Gaskruges. Eine Flasche aus gut gebranntem Steinzeuge ist durch den Zwischenboden *A* (Fig. 225) in zwei Abtheilungen, eine untere, kleinere, *B*, eine obere, grössere, *C*, getheilt. Die untere fasst ohngefähr $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pfund Wasser ($^1/_8$ bis $^1/_4$ Liter), die obere 3 bis 6 Pfund $1^1/_2$ bis 3 Liter) Wasser, ohne ganz davon gefüllt zu werden. Die untere Abtheilung dient zur Entwicklung von Kohlensäuregas aus zweifach kohlensaurem Natron mittelst Weinsäure; sie wird durch die Oeffnung *b*, welche mit einem zinnernen Schraubenstöpsel verschlossen werden kann, gefüllt. Die obere Abtheilung dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, welche mit Kohlensäure gesättigt werden soll; sie ist durch die zinnerne, aufgeschraubte Vorrichtung zum Abzapfen der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit geschlossen. Der Zwischenboden *A* ist bei *a* von einigen feinen Oeffnungen (Haarröhrchen-Oeffnungen) durchbohrt, durch welche das in der unteren Abthei-

nachgeben. Wenn beim Oeffnen der Flasche die Kohlensäure in grossen Blasen entweicht, so kommt sie nicht in den Magen des Trinkenden und erschüttert, durchrührt das Wasser so sehr, dass mehr Gas aus dem Wasser weggeht, als wenn die Gasentwicklung eine mässige, perlende ist. Für mich ist das Wasser das angenehmste, welches die Kohlensäure in so kleinen Blasen entlässt, dass das Wasser davon milchicht erscheint. Beiläufig verstehen Wenige eine Flasche moussirenden Wassers zu öffnen. Man muss die Flasche ganz senkrecht halten, wenn der Kork herausgezogen wird, damit die Mündung der Flasche frei von Wasser bleibt. Wer in dem Augenblicke, wo der Kork herausgezogen wird, die Flasche schräg hält, der veranlasst, dass das Wasser herausgetrieben wird, denn die Mündung der Flasche ist dann für das Gas nicht frei.

lung B entwickelte Kohlensäuregas in die, in der oberen Abtheilung C befindliche Flüssigkeit gelangt.

Soll der Apparat beschickt werden, so schraubt man die zinnerne Abzapf-Vorrichtung los, hebt sie heraus, füllt die Abtheilung C mit Wasser oder der Flüssigkeit, welche kohlensäurehaltig werden soll, und giesst davon ohngefähr eine reichliche Obertasse voll wieder aus. Dass aus dieser oberen Abtheilung nichts in die untere Abtheilung fliesst, selbst wenn die Weite der Oeffnungen im Zwischenboden dies zulassen sollte, hat natürlich darin seinen Grund, dass letztere Abtheilung geschlossen ist. Nachdem die Abzapf-Vorrichtung wieder aufgeschraubt ist, öffnet man den Schraubenverschluss der unteren Abtheilung B, giesst in diese etwa eine Obertasse voll Wasser, — wobei man natürlich den Apparat schräg hält, — schüttet die erforderliche Menge doppelt kohlensauren Natrons und darauf Weinsäure in Krystallen ein, verschliesst sogleich die Oeffnung durch die Schraube und stellt den Apparat aufrecht. Das aus dem zweifach kohlensauren Natron durch die Weinsäure entwickelte Kohlensäuregas geht durch die Haarröhrchen hindurch, wird zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt, sammelt sich zum anderen Theil über derselben in comprimirtem Zustande an und wird durch passendes Bewegen des Apparats (man bewegt ihn oben kräftig hin und her) in die Flüssigkeit gebracht.

Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht aus der, bis auf den Scheideboden hinabreichenden Steigröhre von reinem Zinn und aus einem mit Kautschuk belegten konischen Ventile, das durch eine stark federnde Spirale von unten nach oben gegen die Oeffnung der Röhre gepresst wird, durch welche der in die Steigröhre gedrückten kohlensäurehaltigen Flüssigkeit der Eintritt in die urnenförmige Erweiterung und in die von dieser schräg herabgehende Abflussröhre gestattet ist. Drückt man oben auf den Knopf des Stiftes, welcher an dem Ventile sitzt, so wird die Feder zurückgedrängt, jene Oeffnung also frei, das über der Flüssigkeit in C stehende comprimirte Kohlensäuregas treibt die Flüssigkeit durch die Steigröhre in die urnenförmige Erweiterung und von da aus der schrägen Abflussröhre in das untergehaltene Glas aus. Wenn man nach dem Einbringen der Materialien zur Kohlensäure-Entwicklung in B, und nachdem der Apparat aufrecht gestellt ist, die obere Schraube für einige Augenblicke lüftet, so wird die über der Flüssigkeit in C befindliche, immer nachtheilige Luft ausgetrieben.

Der Apparat ist stets mit einiger Vorsicht zu behandeln, namentlich ist dahin zu sehen, dass die Haarröhrchen nicht verstopft sind und dass nicht eine ungebührlich grosse Menge der Kohlensäure-Materialien in B gebracht werde. Sind die Haarröhrchen verstopft, so findet das entwickelte Kohlensäuregas keinen Ausweg und der Apparat kann zertrümmert werden, und eben so kann eine Zertrümmerung desselben erfolgen, wenn durch eine zu grosse Menge von Kohlensäuregas ein zu starker Druck ausgeübt wird. Man erkennt, dass die Haarröhrchen offen sind, wenn man durch den offenen Apparat hindurch blasen kann, und wenn warmes Wasser aus der oberen Abtheilung in die untere hindurchsickert. Sollten sich die Haarröhrchen verstopft zeigen, so lassen sie sich meistens durch Eingiessen von etwas Essig oder verdünnter Salzsäure in die obere Abtheilung des Apparats wieder öffnen.

Anstatt dass die beiden Abtheilungen des Apparats durch Haarröhr-

chen mit einander in Verbindung stehen, findet man sie auch wohl durch einen engen Canal in Verbindung gesetzt, der von der unteren Abtheilung aus (und zwar von dicht unter dem Scheideboden ab) bis über die Flüssigkeit in der oberen Abtheilung, in der Wand des Apparats hinläuft. Das in der unteren Abtheilung entwickelte Kohlensäuregas tritt dann durch diesen Canal über die Flüssigkeit in die obere Abtheilung und muss durch häufiges Bewegen des Apparats zur Absorption gebracht werden [1]).

Was die Menge der Kohlensäure-Materialien zur Füllung der Gaskrüge betrifft, so dient als Anhaltspunkt, dass 3,3 Grm. Weinsäure (53 Gran, wenn 1 Grm. = 16 Gran) aus zweifach kohlensaurem Natron ohngefähr 1000 CC. (1 Liter) Kohlensäuregas von 12° C. zu entwickeln im Stande sind und dass diese von 3,75 Grm. (60 Gran) zweifach kohlensaurem Natron geliefert werden. Bringt man also für jedes Liter (2 Pfund) Flüssigkeit, das sich in der Abtheilung *C* befindet, in die Abtheilung *B* 8 Grm. (128 Gran) zweifach kohlensaures Natron und 7 Grm. (112 Gran) Weinsäure, so wird die Flüssigkeit etwa unter dem Drucke von 2 Atmosphären (1 Atmosphäre Ueberdruck) mit Kohlensäuregas gesättigt. Wendet man 12 Grm. zweifach kohlensaures Natron und 10 Grm. Weinsäure an, so erfolgt die Sättigung unter dem Drucke von 3 Atmosphären, also unter 2 Atmosphären Ueberdruck. Dies wird in der Regel ausreichend sein. Gewöhnlich belehren die dem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisungen über die Menge der Materialien zur Entwicklung der Kohlensäure. Die Weinsäure wird in grossen Krystallen, nicht gepulvert, angewandt, damit die Entwicklung der Kohlensäure nicht zu stürmisch erfolgt und vor dem Verschliessen der Abtheilung *B* nicht zuviel Gas verloren geht.

Schüttet man in eine mit kaltem Brunnenwasser fast gefüllte Champagnerflasche (sie fasst etwas über 700 CC.) 7 Grm. Weinsäure in Krystallen und 10 bis 11 Grm. zweifach kohlensaures Natron, verkorkt und verbindet man die Flasche sogleich und lässt man sie, sie anfangs einigemal schüttelnd, 24 Stunden liegen, so resultirt eine Art Sodawasser. In demselben ist begreiflich die ganze Menge des bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch die Weinsäure entstehenden weinsauren Natrons enthalten; es wirkt daher schwach abführend, was Manchem erwünscht. Eine ganz gleiche moussirende Flüssigkeit liefert das Brausepulver, das man durch Vermischen von 5 Thln. gepulvertem zweifach kohlensauren Natron und 3 Thln. gepulverter Weinsäure bereitet. Man giebt davon etwa einen Theelöffel in ein ziemlich trocknes Glas und giesst aus einer weitmündigen Flasche kaltes Trinkwasser darauf. Die trocknen Materialien wirken nicht aufeinander, die Wechselwirkung tritt erst ein, sobald sie in Wasser kommen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass sich das Brausepulver am besten hält, wenn man es lose in Papier geschla-

[1]) In Paris füllen die Fabrikanten von Brausewasser (Eau de Selz) das Wasser für die Restaurants in Flaschen, welche mit der oben beschriebenen Vorrichtung zum Ablassen des Wassers, nämlich mit dem Ventile, geschlossen sind. Eine solche Flasche heisst *un siphon*. Das Wasser in der Flasche bleibt dann natürlich immer unter Druck gesättigt, wenn auch die Flasche nach und nach geleert wird, was bei den mit Kork verschlossenen Flaschen nicht der Fall. Entbehrlich werden die Siphons durch die sehr zweckmässigen kleinen Hähne, welche man durch die Körke der gewöhnlichen Flaschen schraubt und mittelst dieser die Flaschen nach und nach entleert.

gen an einem trockenen Orte aufbewahrt. Bringt man es in ein fest zu verschliessendes Glas, so entstehen Klumpen und es wird ganz unbrauchbar. Namentlich unmittelbar nach dem Vermischen der Materialien muss man das Präparat ausgebreitet an einem etwas warmen Orte einige Stunden liegen lassen. Es muss stets locker, pulvrig sein; sobald in demselben feste Klumpen entstanden sind, ist es zersetzt. Bei dem angegebenen Verhältnisse der Materialien ist das zweifach kohlensaure Natron sehr überschüssig und so muss es sein, denn dies ist das Wirksame. Früher gab man in den Apotheken die Materialien gesondert, in den anzuwendenden Dosen ab, das zweifach kohlensaure Natron (24 Gran) in einer Kapsel aus weissem Papier, die Weinsäure (15 Gran) in einer Kapsel aus blauem Papier. Der Inhalt jeder Kapsel wurde in einem halben Glase kalten Wassers gelöst und beide Lösungen wurden dann zusammengegossen. Ueberflüssig und viel zu umständlich, auch viel zu theuer, wenn man Apothekerpreise bezahlen muss.

Die Zusammensetzung der Kohlensäure, das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff in derselben, ist mit grosser Genauigkeit aus der Menge Kohlensäure gefunden worden, welche bei dem Verbrennen einer gewogenen Menge Diamant resultirt (Seite 1027). Die Zusammensetzung hat sich zu 27,27 Kohlenstoff 72,73 Sauerstoff ergeben.

In denjenigen Kohlensäure-Salzen, welche man für die neutralen zu halten berechtigt ist, kommen auf 1 Aeq. der, der allgemeinen Formel: RO ($O = 8$) entsprechenden Basen, 22 Kohlensäure, welche Menge also das Aequivalent der Kohlensäure ist. Nach der procentischen Zusammensetzung der Kohlensäure bestehen 22 Kohlensäure aus 6 Kohlenstoff und 16 Sauerstoff. 16 Sauerstoff sind 2 Aeq. Sauerstoff, die 6 Kohlenstoff werden für 1 Aeq. Kohlenstoff genommen; die Kohlensäure erhält die Formel: CO_2. Die Säure ist danach eine einbasische Säure, das kohlensaure Natron z. B. ist: NaO, CO_2. Es ändert sich in dieser Beziehung nichts, wenn man, nach der anderen Ansicht über die Constitution der Salze, dem kohlensauren Natron die Formel: $NaCO_3$ giebt, welcher die Formel: HCO_3 für die noch nicht dargestellte Säure (Hydrat) entspricht.

Die Formel: CO_2 repräsentirt 2 Vol. Kohlensäuregas, denn nach derselben geben 1 Vol. Kohlenstoffdampf (C) und 2 Vol. Sauerstoffgas (O_2) 2 Vol. Kohlensäuregas. Man erinnere sich, dass das Volumen des Sauerstoffgases ungeändert bleibt, wenn Kohlenstoff in demselben verbrannt wird, wenn also aus demselben Kohlensäuregas entsteht (Seite 1031). Das Aequivalentvolumen oder Atomvolumen des Kohlensäuregases ist hiernach also 2. Soll das Aequivalentvolumen 4 sein, wie es unter diesen Umständen ($O = 8 = 1$ Vol.) die Regel bei den chemischen Verbindungen, so muss die Formel für die Kohlensäure verdoppelt werden, so muss dieselbe C_2O_4 werden. 2 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Sauerstoffgas geben dann 4 Vol. Kohlensäuregas, das ist 1 Aequivalentvolumen. Die Säure ist durch diese Verwandlung der Formel zu einer zweibasischen geworden, denn das kohlensaure Natron erhält nun die Formel: $2\,NaO, C_2O_4$ oder $Na_2C_2O_6$.

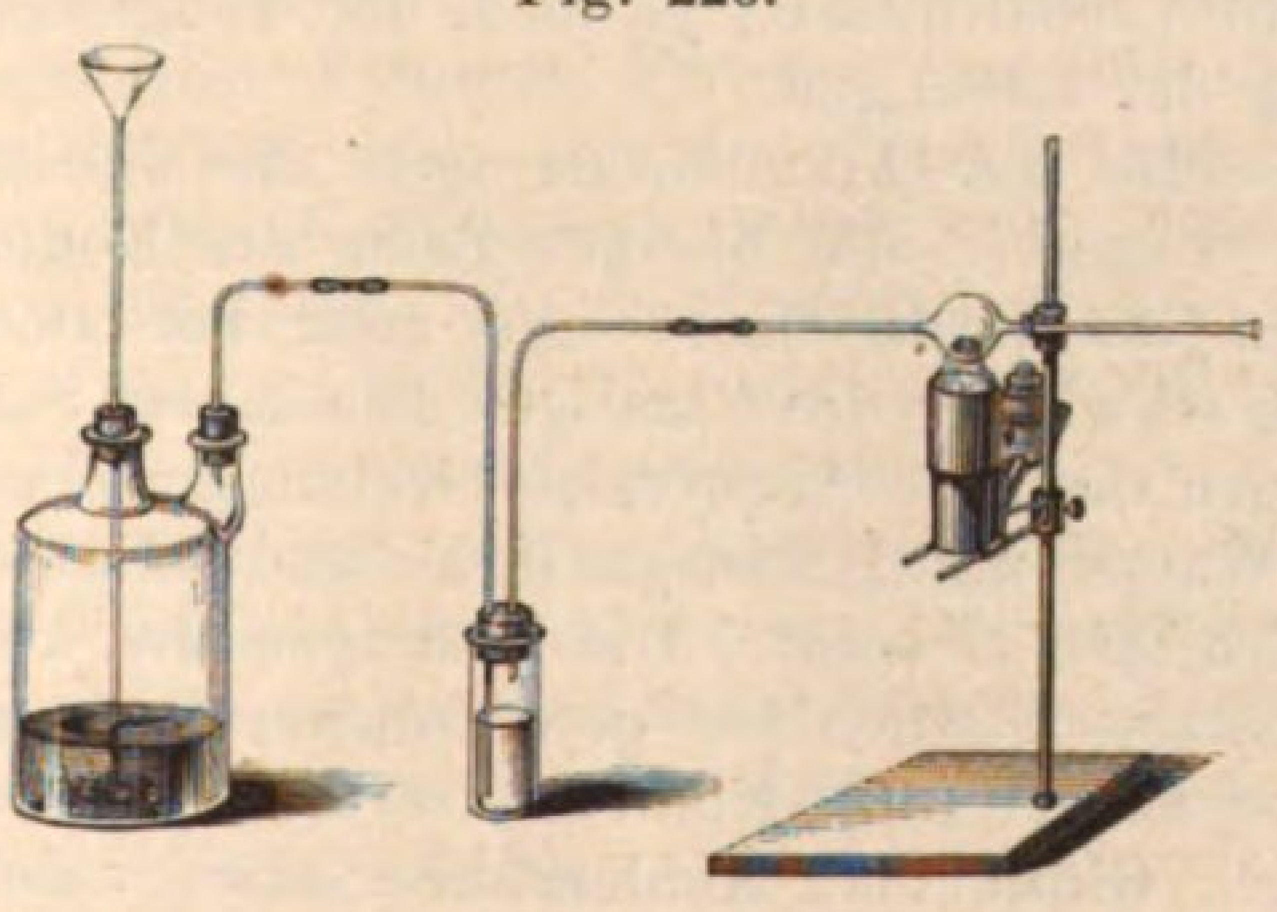
Wird $\Theta = 16 = 1$ Vol. genommen, so ändert sich die Formel: CO_2 in die Formel: $C\Theta$. Lässt man C in der Formel für $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf gelten, der Volumtheorie entgegen, so geben $^1/_2$ Vol. Kohlenstoff-

dampf und 1 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Kohlensäuregas [1]). Das Aequivalentvolumen der Kohlensäure ist dann 1, während es unter diesen Umständen (Θ = 16 = 1 Vol.) der Regel nach 2 ist. Um daher das Aequivalentvolumen der Kohlensäure auf 2 zu bringen, muss die Formel für die Säure verdoppelt werden, und um der Volumentheorie zu genügen, muss zugleich auch das Aequivalent (Atomgewicht) des Kohlenstoffs verdoppelt werden, muss man also der Kohlensäure die Formel: $\text{Ꞓ}\Theta_2$ (Aeq. 44) geben. 1 Vol. Kohlenstoffdampf (Ꞓ = 12) und 2 Vol. Sauerstoffgas (Θ_2 = 32) vereinigen sich nach derselben zu 2 Vol. Kohlensäuregas. Wir wissen schon, dass diese Erhöhung des Atomgewichts des Kohlenstoffs von 6 auf 12, auch durch andere Gründe zu unterstützen ist (Seite 1032) und es werden sich später noch Gründe dafür ergeben.

Wenn die Kohlensäure die Formel: $\text{Ꞓ}\Theta_2$ erhält, so wird natürlich die dualistische Formel für das kohlensaure Natron: $Na_2\Theta, \text{Ꞓ}\Theta_2$. In dieser erscheint die Säure einbasisch, denn $Na_2\Theta$ ist 1 Aeq. Natron [2]). Schreibt man aber die Formel für das Salz: $Na_2\text{Ꞓ}\Theta_3$, so stellt sich die Säure als zweibasisch dar, denn dieser Formel für das Salz entspricht für die Säure die Formel: $H_2\text{Ꞓ}\Theta_3$, in welcher 2 At. Wasserstoff vorkommen, die gegen Metalle so austauschbar sind, dass Salze entstehen.

Dass die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht, lässt sich, ausser auf synthetischem Wege, das ist, durch Verbrennen von Kohlenstoff, auch auf analytischem Wege, das ist durch Zersetzung der Säure zeigen. Es ist oben, Seite 1039 gesagt worden, dass das Kohlensäuregas die Verbrennung nicht zu unterhalten vermöge, dies gilt indess nur für die gewöhnlichen brennbaren Körper; Kalium, in dem Gase erhitzt, verbrennt in demselben zu Kali und es wird Kohle ausgeschieden (2 Ka und CO_2 = 2 KaO und C).

Fig. 226.



Der Fig. 226 abgebildete Apparat kann für den Versuch benutzt werden. Die Woulf'sche Flasche liefert Kohlensäuregas, die Waschflasche enthält concentrirte Schwefelsäure, um das Gas zu trocknen, in der Kugelröhre befindet sich das Kalium und wird in dieser bis zum Schmelzen erhitzt. Unter glänzender Feuererscheinung erfolgt die Zersetzung des

[1]) Für 1 Vol. Kohlenstoffdampf kann man C nicht gelten lassen, weil dann 1 Vol. des Dampfs und 1 Vol. Sauerstoffgas sich zu 1 Vol. Kohlensäuregas verdichteten, die Erfahrung aber gezeigt hat, dass bei der Vereinigung gleicher Volumina der Gase und Dämpfe niemals Verdichtung stattfindet.

[2]) Bei der Schwefelsäure, Seite 571, habe ich gesagt, dass die Säure, nach der Formel: $S\Theta_3$, ohne weiteres zweibasisch sei, das neutrale schwefelsaure Kali erhalte die Formel: $Ka_2\Theta, S\Theta_3$ u. s. w. Die zweibasische Natur der Säure ergiebt sich aber aus dieser Formel nicht, es verhält sich mit der Schwefelsäure wie mit der Kohlensäure.

Gases. Gorup-Besanez räth an, an der Kugelröhre eine zweischenklige Röhre zu befestigen und diese unten durch Wasser abzusperren, um die Luft völlig abzuschliessen.

Kohle in Kohlensäuregas geglüht, entzieht diesem ebenfalls Sauerstoff, es entsteht Kohlenoxydgas (C und $CO_2 = 2\,CO$).

Die Salze der Kohlensäure sind entweder neutrale oder zweifachsaure und man redet auch von basischen Salzen. In den neutralen Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Zweifache des Sauerstoffs der Base (dualistische Ansicht), oder es sind in denselben die beiden Atome Wasserstoff der Säure durch Metalle vertreten. Die sauren Salze sind Verbindungen von neutralen und Kohlensäurehydrat, oder es ist in denselben nur 1 Atom Wasserstoff der Säure durch Metall vertreten. Die basischen Salze dagegen sind Verbindungen von neutralen Salzen mit Oxydhydraten [1]).

Von den neutralen Kohlensäure-Salzen sind nur die der Alkalien (Alkalimetalle) in Wasser löslich, alle übrigen sind unlöslich. Die sauren Salze sind sämmtlich löslich und, mit Ausnahme der der Alkalien, nur in Lösungen gekannt. Die neutralen Alkalisalze reagiren stark alkalisch; noch weniger als die Borsäure vermag die Kohlensäure die alkalischen Eigenschaften der Alkalien zu vernichten. Welche schwache Säure die Kohlensäure ist, geht auch daraus hervor, dass durch Wechselzersetzung ihrer neutralen Alkalisalze und anderer Salze, keineswegs stets neutrale Salze als Niederschlag erhalten werden, sondern sehr häufig basische Salze. Schon Wasser deplacirt nämlich dabei theilweis die Kohlensäure. Lösungen von kohlensaurem Natron und Chlorcalcium, mit einander vermischt, geben neutralen kohlensauren Kalk als Niederschlag, aber Lösungen von kohlensaurem Natron und Chlormagnesium geben nicht neutrale kohlensaure Magnesia, sondern Verbindungen oder Gemenge von dieser und von Magnesiahydrat in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Temperatur und dem Grade der Verdünnung der Lösungen.

Die neutralen Kohlensäure-Salze der Alkalien ertragen die stärkste Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, alle übrigen Salze der Kohlensäure entlassen in erhöhter Temperatur die Säure und zwar bei um so weniger erhöhter Temperatur, je schwächer die Base ist. Die sauren Salze der Alkalien geben beim Erhitzen das eine Aequivalent Kohlensäure und das dazu gehörige Aequivalent Wasser mit Leichtigkeit ab und selbst die Lösung derselben wird beim Erhitzen zersetzt. Die Lösungen der übrigen sauren Kohlensäure-Salze entlassen schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Verdunsten oder Stehen an der Luft, Kohlensäure und es entstehen neutrale oder basische Salze. Glüht man Kohlensäure-Salze, welche, für sich erhitzt, die Kohlensäure erst bei hoher Temperatur ausgeben, mit Kohle, so entsteht Kohlenoxyd und die Base bleibt zurück; werden aber Kohlensäure-Salze, aus denen durch Glühen keine Kohlensäure weggeht, also die Salze der Alkalien, mit Kohle hinreichend stark geglüht, so wird zugleich die Base desoxydirt, das Metall reducirt; nur das kohlensaure Lithion hinterlässt ebenfalls die Base.

[1]) Wenn man die Existenz von zweifach Kohlensäure-Salzen auf Rechnung der zweibasischen Natur der Kohlensäure bringt, so müsste die Existenz von basischen Salzen auf eine mehrbasische Natur der Säure deuten.

Zur Erkennung und Bestimmung der Kohlensäure. — Die Kohlensäure ist frei und in Salzen leicht zu erkennen. Ein Gas, welches in Kalkwasser geleitet einen Niederschlag hervorbringt, der mit einer Säure übergossen aufbraust, ist Kohlensäuregas, und ebenso ist ein Gas, das keinen auffallenden Geruch besitzt und von Kalilauge oder einer Kugel von feuchtem Kalihydrat absorbirt wird, Kohlensäuregas. Schwefligsäuregas, Schwefelwasserstoffgas, Chlorwasserstoffsäuregas, die ebenfalls von Kalilauge und Kalihydrat absorbirt werden, sind an ihrem charakteristischen Geruche zu erkennen und auch auf andere Weise zu unterscheiden.

Ein Salz, welches beim Uebergiessen mit einer Säure (Salzsäure u. s. w.) ein farbloses, nicht auffallend riechendes Gas unter Aufbrausen ausgiebt, ist fast immer ein Kohlensäure-Salz. Man erinnere sich dabei indess, dass sehr cohärente Salze, nämlich manche natürliche krystallisirte oder krystallinische Salze der Kohlensäure, nur sehr fein gepulvert oder beim Erwärmen durch Säuren zersetzt werden. Das entweichende Gas trübt Kalkwasser und wird von Kali absorbirt. Auch Cyansäure-Salze geben, wenn sie mit einer stärkeren Säure übergossen werden, Kohlensäuregas aus, in Folge der Zersetzung der Cyansäure, können also für Kohlensäure-Salze gehalten werden, aber das entweichende Gas hat einen stechenden Geruch, von etwas unzersetzter Cyansäure, und es entsteht bei der Zersetzung zugleich ein Ammonsalz, das in dem Rückstande mit Leichtigkeit nachzuweisen ist.

Von der quantitativen Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen war schon bei der atmosphärischen Luft sehr ausführlich die Rede. Der einzuschlagende Weg ist von der Menge des Gasgemisches und dem Betrage des Kohlensäuregehalts abhängig. Man nimmt entweder das Kohlensäuregas durch eine Kugel von Kalihydrat weg, und erfährt so das Volumen des Gases (Seite 361), oder man lässt das Kohlensäuregas von einem gemessenen Volumen titrirter Barytlösung (oder Kalkwasser) absorbiren und erfährt dann aus der Verminderung des Titers der letzteren die Menge der Kohlensäure (Seite 339). Für die Berechnung des Gewichts der Kohlensäure aus dem Volumen, oder umgekehrt, mag bemerkt werden, dass hier das Gewicht von 1 CC. des Gases unter gewöhnlichem Drucke zur Anwendung kommt; es ist 1,977 Milligramme. Sind neben Kohlensäuregas andere Gase vorhanden, die ebenfalls von Kalihydrat oder Barytlösung absorbirt werden, so entfernt man dieselben vorher; z. B. Schwefligsäuregas und Schwefelwasserstoffgas durch eine Braunsteinkugel, oder das erstere durch jodsaures Natron, das letztere durch Metallsalze (Seite 520 und 618).

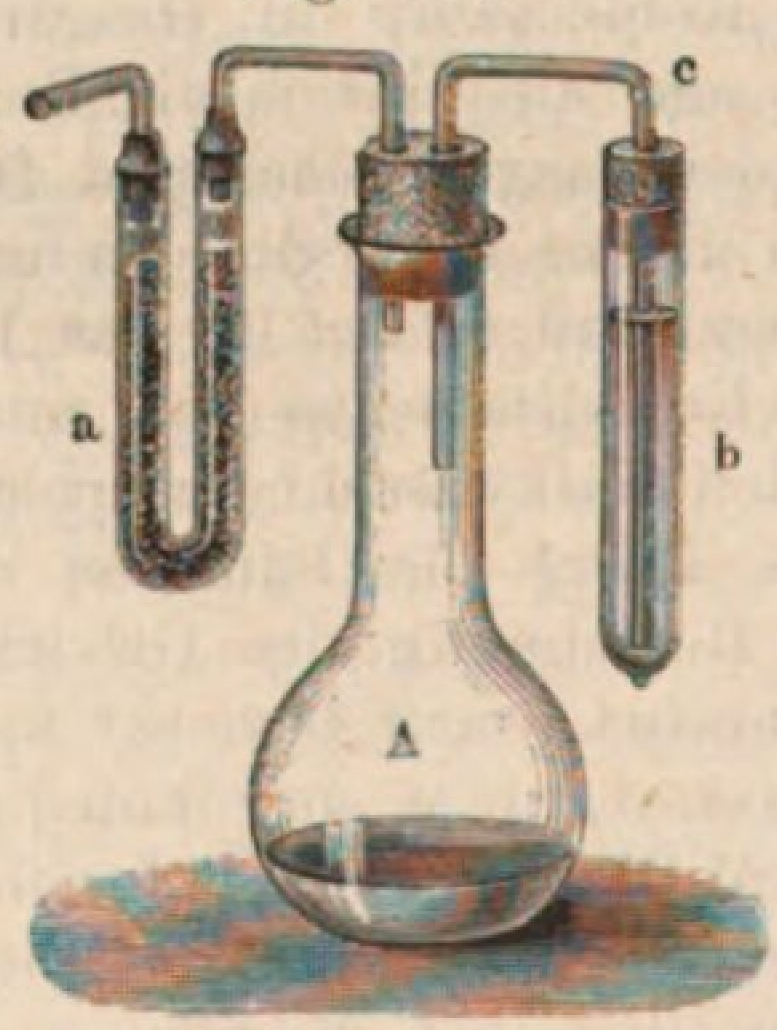
Bei der quantitativen Bestimmung der Kohlensäure in Salzen ist der einzuschlagende Weg danach verschieden, ob die Salze beim Erhitzen die Kohlensäure entlassen oder nicht, ob sie wasserhaltig sind oder nicht, und ob neben der Kohlensäure zugleich das Wasser quantitativ bestimmt werden soll, oder nicht. In den wasserfreien Salzen, welche die Säuren beim Glühen ausgeben, findet man die Menge der Säure aus dem Glühverluste. — Durch Glühen nicht zersetzbare wasserfreie Salze werden mit Boraxglas (wasserfreiem zweifach borsauren Natron) geschmolzen; die Borsäure treibt die Kohlensäure aus, der Gewichtsverlust ergiebt die Menge. Man schmilzt das Boraxglas in einem Platintiegel, wägt nach dem Erkal-

ten den Tiegel mit dem Glase, giebt das Kohlensäure-Salz hinzu, wägt wieder, um dessen Menge zu erfahren, schmilzt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde bei Rothglühhitze und wägt schliesslich abermals.

Wasserhaltige Kohlensäure-Salze, welche beim Glühen die Säure und das Wasser entlassen, werden in einer Röhre aus strengflüssigem Glase erhitzt, mit der eine Chlorcalciumröhre und ein Kaliapparat, oder eine Kaliröhre, verbunden sind. Der ganze Apparat gleicht dem einfachen Apparate, welcher zur Elementar-Analyse organischer Substanzen dient (Seite 1030) und wie dort muss hier schliesslich trockne Luft durch die Röhre gesogen werden, um den Wasserdampf und das Kohlensäuregas vollständig in die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat zu treiben, deren Gewichtszunahme resp. die Menge des Wassers und der Kohlensäure ergiebt. Das Kohlensäure-Salz kommt entweder unmittelbar in die Röhre, oder wird in einem Nachen in dieselbe gebracht.

Ausserordentlich viele kleine Apparate sind construirt worden, in denen sich die Kohlensäure-Salze durch eine Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) so zersetzen lassen, dass nur Kohlensäuregas weggeht, dass also der Gewichtsunterschied des Apparats nach und vor der Zersetzung die Menge der Kohlensäure ergiebt. Sie dienen namentlich zur Bestimmung des Betrags an einem Kohlensäure-Salze in Gemengen, für technische Zwecke, z. B. des kohlensauren Kalks im Mergel, in Knochenkohle, des kohlensauren Kalis in der Pottasche u. s. w. Fig. 227 zeigt einen solchen Apparat. In das Fläschchen *A* kommt die zu untersuchende gewogene Substanz mit Wasser. Man steckt dann den Kork mit dem Chlorcalciumröhrchen *a* und dem Röhrchen *c* auf, an welchem letzteren die weite, unten zugeschmolzene Glasröhre *b*, worin sich Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht befindet, mittelst eines Korkes befestigt ist. Mittelst eines scharfen Messers sind an diesem Korke zwei dreiseitige Längsrinnen geschnitten, so dass die Luft in die Röhre *b* eindringen kann, auch wenn sie fest auf den Kork gesteckt ist. So vorgerichtet wird der Apparat auf einer hinreichend empfindlichen Wage tarirt. Dann saugt man bei *d* vorsichtig, so dass etwas Salpetersäure nach *A* fliesst. Es wird Kohlensäure unter Aufbrausen ausgetrieben und das entweichende Gas ist genöthigt, durch das Chlorcalciumröhrchen zu gehen, wo es die mitgenommene Feuchtigkeit abgiebt. Durch Bewegen des Fläschchens fördert man die Einwirkung der Salpetersäure. Hat das Aufbrausen nachgelassen, so zieht man abermals etwas Salpetersäure nach *A* und so fort, bis das vorhandene Kohlensäure-Salz vollständig zersetzt ist. Es versteht sich, dass die Röhre *c* in *b* stets durch die Salpetersäure abgesperrt bleiben muss, das Kohlensäuregas würde sonst durch diese Röhre, nicht durch die Chlorcalciumröhre entweichen. Schliesslich erwärmt man das Fläschchen *A* nach und nach bis fast zum Sieden, theils um die Einwirkung der Salpetersäure zu vervollständigen, wenn dies erforderlich sein sollte, theils um das Kohlensäuregas vollständig auszutreiben. Nachdem

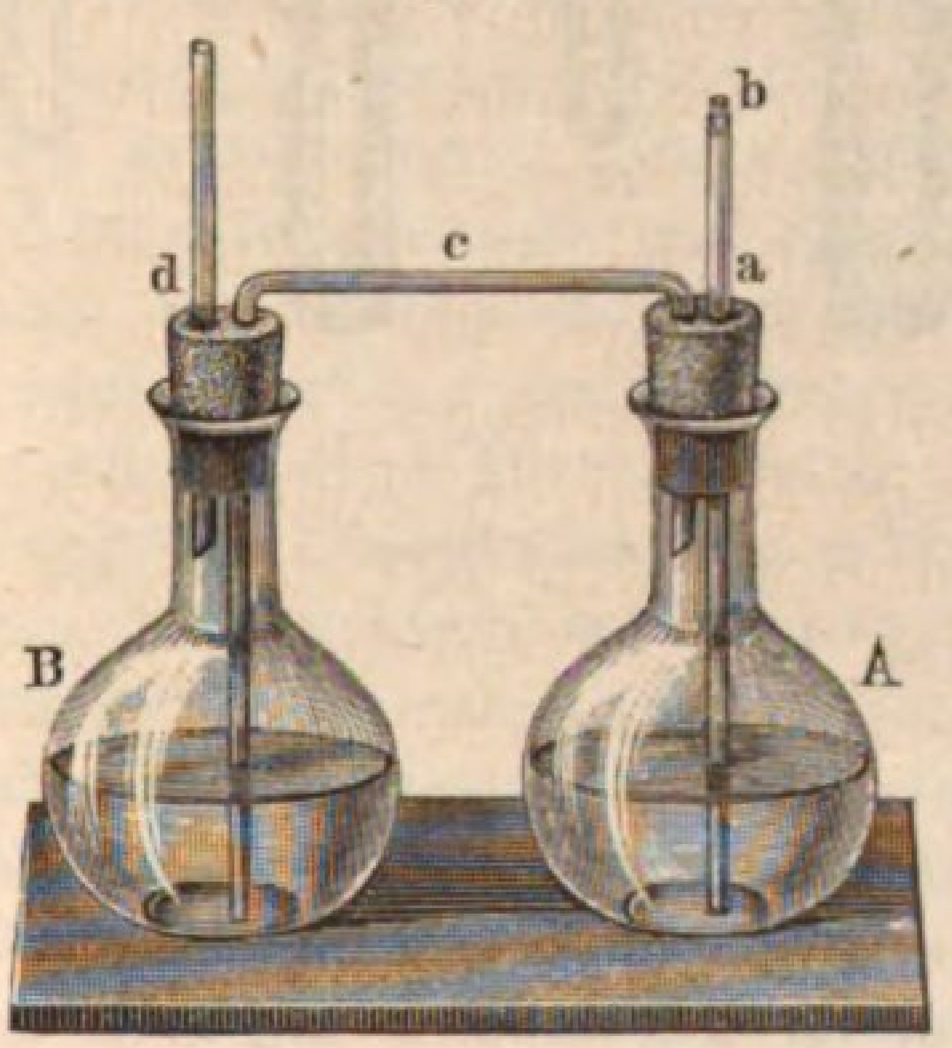
Fig. 227.



der Apparat auf die Temperatur erkaltet ist, bei welcher er tarirt wurde, bringt man ihn auf die Wage, um den Gewichtsverlust zu bestimmen. Man legt dabei, begreiflich, die Gewichte auf diejenige Wagschale, welche den Apparat trägt. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure; aus deren Menge berechnet man die Menge des Kohlensäure-Salzes.

Sehr bekannt ist der für gleichen Zweck von Fresenius und Will construirte Apparat. Fig. 228 zeigt denselben. In das kleine Kochfläschchen *A* kommt eine gewogene Menge des zu zersetzenden Kohlensäure-Salzes nebst etwas Wasser. In das Fläschchen *B* wird concentrirte Schwefelsäure gebracht. Beide Fläschchen stehen auf gezeichnete Weise durch die enge Glasröhre *c* in Verbindung. Nachdem die Oeffnung *b* der Röhre *a*, welche bis auf den Boden von *A* hinabreicht, durch ein Wachskügelchen dicht verschlossen ist, wird der Apparat gewogen. Saugt man nunmehr durch die Röhre *d*, welche in *B* nur bis dicht unter den Kork hinabreicht, Luft aus dem Apparate — wobei man sich zu hüten hat, dass die Zunge an die Oeffnung der Röhre kommt — so entsteht in *A* ein luftverdünnter Raum, und hört man mit dem Saugen auf, so fliesst, in Folge davon, etwas concentrirte Schwefelsäure aus *B* durch die Röhre *c* nach *A* und bewirkt die Entwickelung von Kohlensäuregas. Das entwickelte Gas entweicht durch *c* und ist genöthigt, ehe es aus *d* heraustritt, durch die concentrirte Schwefelsäure zu gehen, an welche es die Feuchtigkeit abgiebt. Es ist zweckmässig, die Wände von *B*, durch Umschwenken des Apparats, mit der Säure zu benetzen, damit sicher das Gas nur vollkommen ausgetrocknet aus *d* entweiche. Ist die erste Entwicklung von Kohlensäure zu Ende, so wird von Neuem durch Saugen die Luft in *A* verdünnt, damit wieder Säure zu dem Salze fliesse, und dies wird wiederholt, bis die Zersetzung beendet. Bei dem Vermischen der Schwefelsäure mit der Flüssigkeit in *A*, erhitzt sich diese so stark, dass kein Gas von derselben zurückgehalten wird. Schliesslich, und nach dem Erkalten des Apparats, entfernt man den Wachspfropf von *b* und saugt man durch *d* Luft durch den Apparat, um das Kohlensäuregas zu verdrängen. Dann wägt man, wobei der Wachspfropf mit auf die Wage kommt, wenn er vorher mit gewogen wurde. Anstatt des Wachspfropfes kann auch ein anderer Verschluss dienen, z. B. ein gut passendes Kautschukröhrchen, das an der einen Seite durch ein Stück massiven Glasstabes verschlossen ist. Für Kohlensäure-Salze, deren Basen mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz geben, ist der Apparat nicht geeignet, denn deren Zersetzung erfolgt nicht vollständig. Fresenius und Will empfahlen den Apparat ursprünglich vorzüglich zur Ermittelung des Gehalts an kohlensaurem Alkali in der Pottasche und Soda (siehe diese).

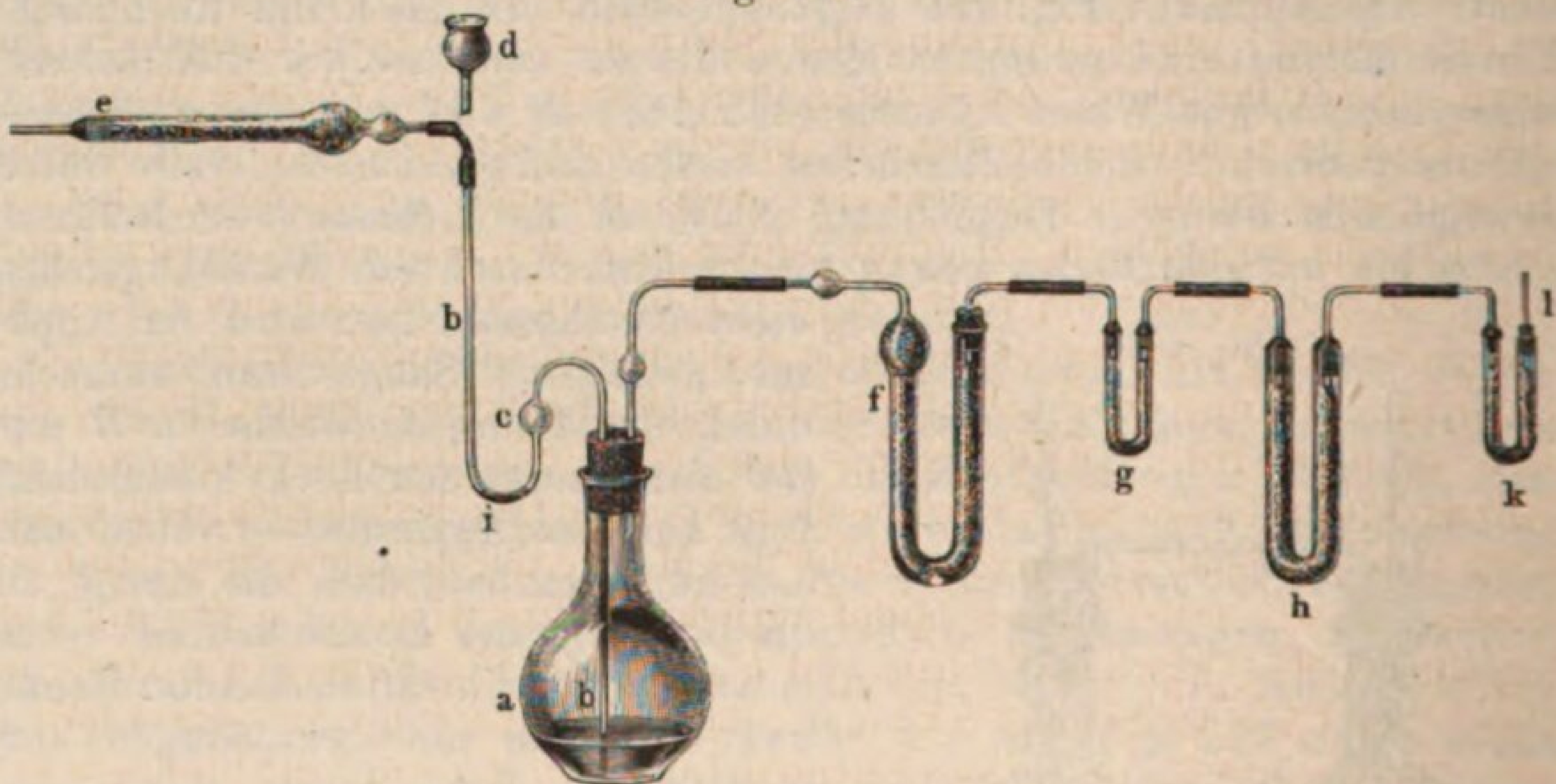
Fig. 228.



Die vorstehenden Apparate lassen sich begreiflich dahin abändern, dass das in Freiheit gesetzte Kohlensäuregas nicht aus dem Gewichtsver-

luste derselben bestimmt zu werden braucht, sondern dass dasselbe in einen Kaliapparat, oder in Kaliröhren gelangt, aus deren Gewichtszunahme man dann die Menge der Kohlensäure findet. Die von Kolbe [1]) hierfür empfohlene Construction ist von Fresenius, nach Mulder und Stolba, abgeändert worden, wie es Fig. 229 zeigt [2]).

Fig. 229.



a ist das, etwa 300 CC. fassende Fläschchen, in welchem die Zersetzung des Kohlensäure-Salzes durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure stattfindet. Die Röhre *bb*, welche bei *c* zu einer kleinen Kugel erweitert ist, und in welche man einige Tropfen Quecksilber gegeben hat, so dass sie bei *i* durch dasselbe abgesperrt ist, kann mittelst eines Kautschukröhrchens bald mit dem Trichter *d*, bald mit der, Natronkalk [3]) oder Aetzkali enthaltenden Röhre *e* in Verbindung gesetzt werden. Die Röhre *f* enthält in dem ersten Schenkel Chlorcalcium, in dem anderen Schenkel Bimssteinstücken, welche mit wasserfreiem Kupfervitriol durchdrungen sind [4]). In dem Röhrchen *g* befinden sich Glasstückchen und 6 bis 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, nämlich soviel, dass das Röhrchen in der Biegung durch die Säure abgesperrt ist, und oben in den Schenkeln kleine Asbestpfropfen. Die Röhre *h* ist zu $^7/_8$ mit etwa 20 Grm. grobkörnigem Natronkalk und gegen das andere Ende hin zu $^1/_8$ mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt. Das Röhrchen *k* enthält in dem ersten Schenkel Chlorcalcium, in dem zweiten Natronkalk. *g* und *h* werden, zusammen, genau gewogen.

Nachdem die gewogene Substanz in das Fläschchen *a* gebracht und etwas Wasser dazu gegeben ist, giesst man in den auf *b* befestigten Trichter Salzsäure oder Salpetersäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 129. — [2]) Fresenius, Quantitative Analyse. — [3]) Gebrannter Kalk wird mit soviel Natronlauge gelöscht, dass auf 2 Thle. Kalk 1 Thl. Natronhydrat kommt, die Masse in einem eisernen Kessel zur Trockne verdampft, der Rückstand zum schwachen Glühen erhitzt. — [4]) Man kocht die Stücken in concentrirter Lösung von Kupfervitriol, bis die Luft ausgetrieben ist, trocknet sie und erhitzt sie bis zum Entwässern des Vitriols, das heisst, bis sie vollkommen weiss geworden. Wasserfreier Kupfervitriol ist nach Stolba ein vortreffliches Mittel zum Trocknen von Gasen.

verdünnt ist, und veranlasst durch gelindes Saugen an einem auf *l* gesteckten Kautschukschlauche, dass etwas Säure nach *a* fliesst. Sofort beginnt die Entwicklung von Kohlensäuregas, deren Stärke an der Schnelligkeit zu erkennen ist, mit welcher die Gasblasen in dem Röhrchen *g* durch die Schwefelsäure gehen. Will die Entwicklung aufhören, so saugt man abermals etwas Säure ein und so fort. Da die Entwicklungsflasche *a* auf ein Drahtnetz gestellt ist, um sie erwärmen zu können, so lässt sich, wenn nöthig, die Einwirkung der Säure durch gelindes Erwärmen fördern. Nach beendeter Zersetzung giesst man etwas warmes Wasser in den Trichter *d* und saugt dies ein, um die etwa in der Kugel *c* befindliche Flüssigkeit, welche möglicherweise etwas Kohlensäure absorbirt hat, in die Flasche zu spühlen. Hierauf nimmt man den Trichter von der Röhre *b* ab, setzt diese mit der Röhre *e* in Verbindung und saugt nun bei *l* Luft durch den Apparat, um sämmtliche Kohlensäure in die Absorptionsröhre *h* zu bringen, wobei der Inhalt der Entwicklungsflasche zum gelinden Sieden erhitzt wird. Dann trennt man sofort das Röhrensystem von der Entwicklungsflasche und wägt nach hinreichendem Erkalten *g* und *h* wieder. Die Gewichtszunahme ergiebt die Menge der Kohlensäure. Man erkennt, dass in *f* der Wasserdampf zurückgehalten wird, dass also die Kohlensäure völlig trocken nach *g* und *h* gelangt. Das Röhrchen *g* lässt den Gang der Gasentwicklung erkennen; das Röhrchen *k* hindert das Eindringen der feuchten, kohlensäurehaltigen Luft von Aussen; die Röhre *e* entwässert und entkohlensäuert die durchzusaugende Luft.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure aus dem Verluste, in den Fig. 227 und 228 abgebildeten Apparaten oder den ähnlichen, eben so bei der Bestimmung durch Gewichtszunahme der Absorptionsröhre in dem Apparate Fig. 229, ist zu beachten, was Seite 334 bemerkt wurde, dass nämlich die Wägungen vor und nach dem Versuche unter gleichen Verhältnissen, also bei gleicher Temperatur und gleichem Feuchtigkeitszustande der Luft ausgeführt werden müssen. Wenn daher sehr kleine Mengen von Kohlensäure zu bestimmen sind, kann es zweckmässig sein, an die Stelle der Absorptionsröhre des letzteren Apparats, eine geeignete Röhre zu nehmen, in welcher sich eine gemessene Menge titrirter Barytlösung befindet, und aus der Verminderung des Titers die Menge der Kohlensäure zu berechnen (Seite 338).

Eine andere Modification des Verfahrens, die Kohlensäure der Kohlensäure-Salze durch deren Zersetzung mittelst Säuren zu bestimmen, besteht darin, die Zersetzung auf die Weise auszuführen, dass das Volumen des auftretenden Kohlensäuregases gemessen werden kann. Verschiedene Apparate sind dazu empfohlen, einer der bekanntesten ist der Scheibler'sche Apparat [1]), welcher jetzt in fast allen Rübenzuckerfabriken zur Bestimmung des kohlensauren Kalks der Knochenkohle benutzt wird. Auch zur Ermittelung des kohlensauren Kalks in Mergeln dient er vielfach.

Dass der Apparat Fig. 229, welcher sehr genaue Resultate zu liefern vermag, zur genauen Analyse von Kohlensäure-Salzen anwendbar ist, brauchte wohl kaum gesagt zu werden. Sind wasserhaltige Salze zu ana-

[1]) Der Apparat ist von Scheibler zu beziehen; es werden demselben die Gebrauchsanweisung und den Gebrauch erleichternde Tabellen beigegeben. Fresenius hat ihn beschrieben (Quantit. Analyse; Specieller Theil). Andere Apparate beschreibt Mohr in seiner Titrirmethode.

lysiren, so muss man, begreiflich, nach der Bestimmung der Kohlensäure, Wasser und Kohlensäure zusammen, durch Schmelzen der Salze mit Boraxglas bestimmen, um den Wassergehalt zu erfahren.

Ueber die quantitative Bestimmung der Kohlensäure in Wässern, z. B. in Mineralwässern, kann hier nur sehr Allgemeines gesagt werden; Fresenius behandelt den Gegenstand sehr ausführlich, auf sein Werk verweise ich hinsichtlich des Speciellen. Man bindet die Kohlensäure an Kalk, indem man das Wasser mit kohlensäurefreiem Kalkhydrat und Chlorcalcium zusammenbringt. Das Chlorcalcium dient zur Zersetzung von vorhandenem kohlensauren Alkali, kann weggelassen werden, wenn dies fehlt. In der erhaltenen Ablagerung bestimmt man die Menge der Kohlensäure mittelst des Fig. 229 abgebildeten Apparats. Die Quantität des Wassers und Kalkhydrats wird durch den Betrag des Kohlensäuregehalts des Wassers bedingt; man nehme von Kalkhydrat nicht sehr viel mehr als erforderlich, da jeder Ueberschuss unnützer Ballast ist. Kommt, neben freier Kohlensäure, an Basen gebundene Kohlensäure vor, enthält z. B. das Wasser zweifach kohlensaures Natron und zweifach kohlensaure alkalische Erden, so hat man die Menge der gebundenen Kohlensäure aus der Menge der gefundenen Basen und anderen Säuren zu berechnen; was dann von der, auf angegebene Weise ermittelten Menge von Kohlensäure übrig bleibt, ist freie Kohlensäure. Man berechnet das Gewicht derselben auf Cubikcentimeter oder Cubikzolle, da man den Gehalt an freier Kohlensäure im Wasser dem Volumen nach anzugeben pflegt. Bei uns ist es am üblichsten, anzugeben, wie viel Cubikzolle Kohlensäuregas in einem Pfunde Wasser enthalten sind und zwar bei der Temperatur, welche das Wasser zeigt [1]).

Anstatt durch Kalkhydrat die Kohlensäure aus dem Wasser zu fällen, wird die Fällung auch wohl durch eine ammoniakalisch gemachte Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbarium bewerkstelligt. Dann ist aber zu berücksichtigen, dass diese Lösungen die Kohlensäure nicht sogleich vollständig fällen, weil carbaminsaures Ammon entsteht, das sich erst allmälig und beim Erwärmen zersetzt (II, 2, Seite 446). Man muss also das mit diesen Lösungen vermischte Wasser längere Zeit stehen lassen und schliesslich noch im Wasserbade erwärmen, um der vollständigen Fällung der Kohlensäure sicher zu sein. In dem Niederschlage wird, wie oben, die Kohlensäure bestimmt.

In Wässern, welche nur wenig Kohlensäure enthalten, z. B. Brunnenwasser, kann der Gehalt an Kohlensäure, nach Pettenkofer, so bestimmt werden, wie man den Kohlensäuregehalt der Luft bestimmt. Man vermischt das Wasser mit einem gemessenen Volumen titrirten Kalkwassers oder Barytlösung, ermittelt, nachdem sich der kohlensaure Kalk oder Baryt abgelagert haben, in einem gemessenen (pipettirten) Theile des Gemisches den Verlust am Titer und berechnet ihn auf das Ganze (s. oben).

Kohlenoxyd. — Formel: CO oder $\mathrm{G\Theta}$; in 100: Kohlenstoff 42,85, Sauerstoff 57,15.

Diese gasförmige Verbindung wurde von Priestley im J. 1799 entdeckt; Priestley hielt aber das Gas für ein wasserstoffhaltiges Gas, erst

[1]) Ein Rheinländischer Cubikzoll = 17,89 CC. (Seite 233).

Cruishank und Clement und Desormes erkannten seine wahre Natur. Es kann auf manchfach verschiedene Weise erhalten werden.

Der Kohlensäure wird durch Kohle bei Rothglühhitze die Hälfte des Sauerstoffs entzogen und so Kohlenoxyd gebildet:

$$CO_2 \text{ und } C \text{ geben: } 2\,CO$$

$$\text{oder } \ CO_2 \text{ und } C \text{ geben: } 2\,CO.$$

1 Vol. Kohlensäuregas giebt 2 Vol. Kohlenoxydgas (siehe unten). —

Um auf diesem Wege Kohlenoxydgas darzustellen, leitet man Kohlensäuregas über Kohlenstücken, welche in einer Röhre von Eisen oder Porzellan rothglühend erhalten werden. Der Apparat Fig. 31, Seite 190, ist dazu anwendbar; an die Stelle der Retorte kommt der Apparat, welcher das Kohlensäuregas liefert. Das Kohlenoxydgas wird über Wasser aufgefangen.

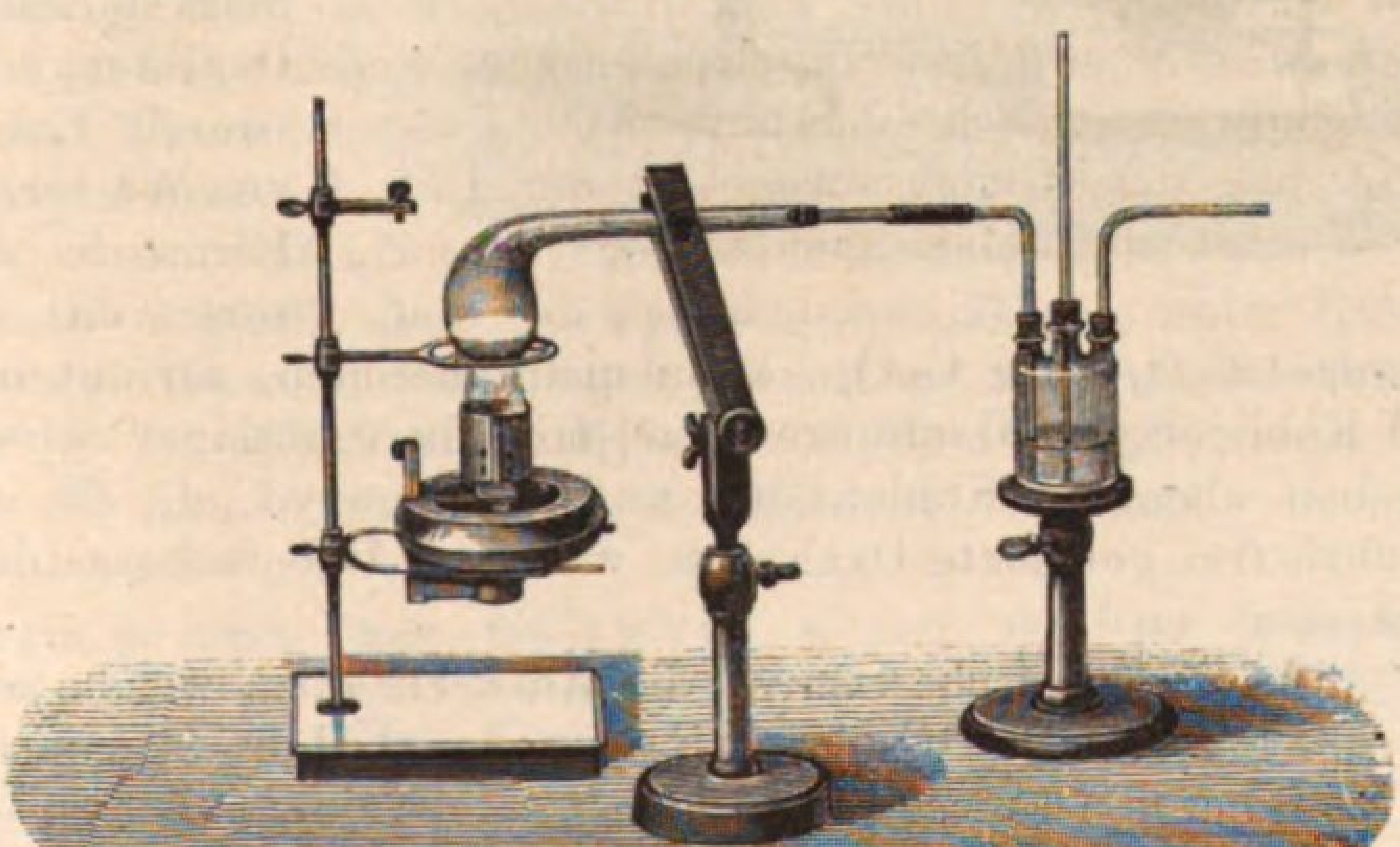
Glüht man kohlensauren Kalk (Kreide), dem etwa $^1/_6$ seines Gewichts Kohlenpulver beigemengt ist, in einer eisernen Flasche, wie sie zur Bereitung von Sauerstoffgas aus Braunstein dient (Seite 150), so tritt Kohlenoxydgas auf. Der Process ist dem vorigen Processe gleich; für sich geglüht entlässt der kohlensaure Kalk Kohlensäure, da nun Kohle vorhanden ist, wird die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt.

Metalloxyde, in denen der Sauerstoff fest gebunden ist, geben, mit Kohle geglüht, ihren Sauerstoff vollständig oder theilweis an den Kohlenstoff ab und es entsteht Kohlenoxyd. So liefern Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, wenn man sie, mit Kohlenpulver gemengt, glüht, Kohlenoxydgas.

Dem, bei dem einen oder andern der vorstehenden Processe auftretenden Kohlenoxydgase ist stets etwas Kohlensäuregas beigemischt. Von diesem kann es leicht dadurch gereinigt werden, dass man es eine Waschflasche passiren lässt, worin sich Kalkmilch oder Natronlauge befinden. Das Gas ist aber auch dann noch nicht völlig rein, sondern enthält Wasserstoffgas, das von dem Wasserstoffgehalte der Kohle herrührt.

Es ist früher, S. 1008 erläutert worden, dass die organische Säure, welche Oxalsäure genannt wird, beim Erhitzen wesentlich in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Dies ist ein Weg zur Darstellung von reinem Kohlenoxydgas. Man verwendet zweckmässig die durch gelindes Erhitzen von dem Krystallwasser befreite Säure des Handels, giebt die-

Fig. 230.



selbe in eine Retorte und verbindet mit dieser eine Waschflasche, worin sich Kalkmilch oder Natronlauge befindet. Fig. 230 (vor. S.) zeigt einen geeigneten Apparat. Die Säure schmilzt und zerfällt zum grössten Theile in angegebener Weise; das Kohlensäuregas wird in der Waschflasche zurückgehalten. Zum Ueberflusse mag der Zersetzungsprocess nochmals veranschaulicht werden und zwar nach den verschiedenen Ansichten, welche man von der Constitution der Säure hat:

$$HO, C_2O_3 \text{ giebt: } HO \text{ und } CO_2 \text{ und } CO$$
$$C_2HO_4 \text{ giebt: } HO \text{ und } CO_2 \text{ und } CO$$
$$\text{Є}_2H_2\Theta_4 \text{ giebt: } H_2\Theta \text{ und } \text{Є}\Theta_2 \text{ und } \text{Є}\Theta.$$

Nimmt man, anstatt der Oxalsäure, ein Oxalsäure-Salz, dessen Base die Kohlensäure zurückzuhalten vermag, so resultirt begreiflich reines Kohlenoxydgas. So liefern z. B. oxalsaurer Baryt und oxalsaurer Kalk bei hinreichend starkem Erhitzen Kohlenoxydgas, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kalk. Anstatt des oxalsauren Kalks kann man auch ein Gemenge aus getrockneter Oxalsäure und Kalkhydrat anwenden, das man, zweckmässig, noch mit einer Schicht Kalkhydrat bedeckt.

Dieselbe Zersetzung, welche die Oxalsäure beim Erhitzen erleidet, erleidet sie auch, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, und noch vollständiger. Deshalb wird das Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure vorgezogen zur Gewinnung von Kohlenoxydgas. Der Fig. 231 abgebildete Apparat kann dazu dienen. Man nimmt auf 1 Thl. Oxalsäure 5 bis 6 Thle. Schwefelsäure. Es ist nicht nöthig, aber ganz zweckmässig, die krystallisirte Säure, vor der Verwendung, von dem Krystallwasser zu befreien. Wie wirkt die Schwefelsäure auf die Oxalsäure? sie wirkt durch Entziehung von Wasser, oder der Elemente des Wassers; das Anhydrid der Oxalsäure: C_2O_3 oder $\text{Є}_2\Theta_3$, kann nicht bestehen, zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Oxalsäure-Salze, mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, geben ebenfalls Kohlensäure und Kohlenoxyd, da die durch die Schwefelsäure frei gemachte Oxalsäure von dem Ueberschusse der Schwefelsäure zersetzt wird.

Fig. 231.



Eine andere organische Säure, die Ameisensäure, welche als Hydrat nach der Formel: $HO, C_2HO_3 = C_2H_2O_4$, oder $\text{Є}H_2\Theta_2$ zusammengesetzt ist, giebt, wie aus den Formeln ersichtlich, nur Kohlenoxydgas, wenn derselben der Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff, als Wasser, entzogen

wird: $C_2H_2O_4 = 2\,CO$ und $2\,HO$. Diese Entziehung kann, wie bei der Oxalsäure, durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt werden; man erhält Kohlenoxydgas beim Erhitzen eines Ameisensäure-Salzes mit überschüssiger Schwefelsäure.

Wäre die Ameisensäure nicht flüchtig, so würde sie beim Erhitzen in Wasser und Kohlenoxyd zerfallen, und unter Umständen, wo sie sich nicht verflüchtigt, zerfällt sie in dieser Weise. Wenn man 10 Thle. Oxalsäure, 10 Thle. Glycerin und 1 bis 2 Thle. Wasser in einer Retorte auf 100° C. erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäuregas und es entsteht Ameisensäure; steigert man dann die Temperatur auf 200° C., so wird die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt. Berthelot [1]), welcher die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure, unter diesen Umständen, entdeckt hat, sagt, dass das Kohlenoxydgas nicht mit Natronlauge gewaschen zu werden brauche, so rein sei es. In meinem Laboratorium hat dies Verfahren der Darstellung des Kohlenoxyds kein befriedigendes Resultat ergeben.

Am bequemsten erhält man Kohlenoxydgas, wie es Fownes [2]) zuerst gefunden, durch Erhitzen von 1 Thl. Blutlaugensalz und 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem Gasentwicklungskolben. Der Apparat, Fig. 231, kann benutzt werden; in die Waschflasche kommt Kalkmilch oder Natronlauge, da etwas Kohlensäure, auch etwas schweflige Säure auftritt. Statt der Waschflasche kann auch eine Röhre dienen, die mit dem lockeren Gemenge aus Glaubersalz und Kalk gefüllt ist (S. 1040). Man nehme das Entwicklungsgefäss geräumig; das Gemisch aus Schwefelsäure und Blutlaugensalz schäumt nämlich beim Erhitzen sehr stark, und man erhitze vorsichtig, entferne die Lampe, sobald das Schäumen eintritt. Die Ausbeute an Kohlenoxydgas ist eine ausserordentlich reichliche; 15 Grm. Blutlaugensalz liefern etwa 4 Liter Gas.

Der Process, welchem das Kohlenoxyd seine Entstehung verdankt, ist complicirt. Das Blutlaugensalz ist eine Verbindung des organischen Radicals Cyan: C_2N mit Kalium und Eisen, ist Cyaneisenkalium, ein Haloid-Doppelsalz. Man kann sich denken, dass die Schwefelsäure aus dem Salze, wie aus jedem Haloidsalze, die Wasserstoffsäure des Halogens, also hier Cyanwasserstoffsäure: HC_2N, frei macht, dass diese letztere aber von dem grossen Ueberschusse an Schwefelsäure, unter Mitwirkung des Wassers der Säure, zerlegt wird in Kohlenoxyd und Ammoniak, welches letztere mit Schwefelsäure schwefelsaures Ammon bildet. 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. Wasser enthalten die Bestandtheile von 2 Aeq. Kohlenoxyd und 1 Aeq. Ammoniak:

$$HC_2N \text{ und } 2\,HO = 2\,CO \text{ und } H_3N.$$

Es ist auch möglich, dass die Cyanwasserstoffsäure, unter Eintreten der Elemente des Wassers, zuerst in Ameisensäure und Ammoniak zerfällt:

$$HC_2N \text{ und } 4\,HO = C_2H_2O_4 \text{ und } H_3N$$

und dass die Ameisensäure dann das Kohlenoxyd liefert.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 148. Wird das Gemisch von Ameisensäure und Glycerin in der Retorte mit Wasser verdünnt, so geht bei der Destillation die Ameisensäure über. Das einfachste Verfahren zur Bereitung dieser Säure und deren Salze.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 38; auch Grimm u. Ramdohr, Ebend. Bd. XCVIII, S. 127.

Nach Filhol[1]) resultirt ein Gemenge von $^4/_5$ Kohlenoxydgas und $^1/_5$ Kohlensäuregas, wenn man in einem Gasentwicklungsgefässe 1 Thl. Zucker oder Stärkemehl mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

Das Kohlenoxydgas ist farblos, geruchlos und geschmacklos. Sein specifisches Gewicht ist von v. Wrede zu 0,9678 gefunden worden. Es hat noch nicht verflüssigt werden können.

Von Wasser wird das Gas nicht bedeutend absorbirt; nach Bunsen[2]) nehmen 100 Vol. Wasser bei 0° C. 3,28 Vol., bei 10° C. 2,63 Vol., bei 20° C. 2,3 Vol. des Gases auf.

Das Gas ist leichtentzündlich und verbrennt mit schön blassblauer Flamme. Dadurch unterscheidet es sich von anderen brennbaren Gasen und man erkennt das Gas daran. Die blauen Flämmchen, welche sich auf Kohlenfeuer zeigen, sind brennendes Kohlenoxydgas; die im untern Theile des Feuers, am Roste, entstehende Kohlensäure verwandelt sich, während sie durch die Schicht glühender Kohle geht, in Kohlenoxyd, das dann über den Kohlen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, mehr oder weniger vollständig verbrennt.

Das Kohlenoxydgas kann nicht allein den Athmungsprocess nicht unterhalten, sondern wirkt als Gift auf den thierischen Organismus, wahrscheinlich indem es dem Blute Sauerstoff entzieht. Die tödtliche Wirkung des Kohlendunstes, in geschlossenen Räumen brennender Kohlen, wird auf Rechnung des Kohlenoxyds gestellt (Seite 360).

Das Kohlenoxydgas erscheint als ein indifferenter Körper. Es reagirt nicht auf Lackmus. Bemerkenswerth ist, dass es von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure mit grosser Begierde aufgenommen wird. Dies ist ein einfaches Mittel, das Gas aus Gasgemengen zu entfernen. Die Lösung entlässt das Gas beim Erhitzen und kann deshalb zur Darstellung des reinen Gases benutzt werden[3]). Berthelot hat aus der Lösung eine krystallisirte Verbindung erhalten (II, 2. S. 222). Eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür absorbirt das Gas ebenfalls.

Wie jedes brennbare Gas ist auch das Kohlenoxydgas ein kräftiges Desoxydationsmittel und Reductionsmittel. Die Metalloxyde, welche durch Wasserstoff reducirt werden, werden fast immer auch durch Kohlenoxyd reducirt; es entsteht begreiflich Kohlensäure. Bei dem Ausschmelzen der Metalle aus den oxydirten Erzen ist es vorzüglich das Kohlenoxydgas, wodurch die Reduction bewirkt wird. Auch viele Sauerstoffsalze werden durch Erhitzen in Kohlenoxydgas zersetzt, Schwefelsäure-Salze z. B. häufig in Schwefelmetalle verwandelt.

Mit Chlor bildet das Kohlenoxydgas unter Mitwirkung von Sonnenlicht eine gasförmige Verbindung, von welcher später die Rede sein wird. Von Kalium wird das Gas bei mässigem Erhitzen aufgenommen (II, 2, S. 115), was ebenfalls ein Weg ist, das Gas aus Gasgemengen fortzuschaffen.

Die Zusammensetzung des Kohlenoxyds kann mittelst des Eudiometers erforscht werden, indem man in diesem das Gas durch Sauerstoffgas

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 219. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 16. — [3]) Leblanc, Stas, Doyère, Pharm. Centralbl. 1850, S. 347.

verbrennt. Bringt man in das Eudiometer 1 Vol. Kohlenoxydgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas und lässt man den elektrischen Funken durch das Gemisch gehen, so erfolgt Verpuffung, und es bleibt 1 Vol. Gas zurück. Feuchtes Kalihydrat absorbirt nach der Verpuffung das Gas vollständig, ein Beweis, dass es nur Kohlensäuregas ist. 1 Vol. Kohlenoxydgas hat also bei der Verbrennung $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas verbraucht und es ist 1 Vol. Kohlensäuregas entstanden. Wir wissen aus Früherem, dass 1 Vol. Kohlensäuregas 1 Vol. Sauerstoffgas enthält, 1 Vol. Kohlenoxydgas muss also nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas enthalten.

Zieht man daher von 1 Vol. Kohlenoxydgas . .	0,9678
ab $^1/_2$ Vol. Sauerstoff	0,5528
so bleibt	0,4150

für den Kohlenstoff des Gases. Dies ist $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf (Seite 1031) und es besteht daher 1 Vol. Kohlenoxydgas aus

$^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf . . .	0,4150
und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas	0,5528
	0,9678.

Gleiche Volumina Kohlenstoffdampf und Sauerstoffgas vereinigen sich also ohne Verdichtung zu Kohlenoxydgas. Nehmen wir an, dass bei Sauerstoffgas und Kohlenstoffdampf gleiche Volumina gleiche Aequivalente (Atome) repräsentiren, so ergiebt sich als einfachste Formel für das Kohlenoxyd die Formel: CO. Diese Formel bezeichnet 2 Vol. Kohlenoxydgas, ergiebt für das Kohlenoxydgas das Aequivalentvolumen (Atomvolumen) 2. Soll das Aequivalentvolumen das gewöhnliche sein, nämlich 4, so muss das Kohlenoxyd die Formel: C_2O_2 erhalten.

Wird das Atomgewicht des Sauerstoffs verdoppelt, $O_2 = \Theta = 1$ Vol. gesetzt, so muss auch das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppelt werden, $C_2 = \mathrm{C\!\!\!-} = 1$ Vol. genommen werden. Die Formel für das Kohlenoxyd ist dann $\mathrm{C\!\!\!-}\Theta$; sie repräsentirt das für diese Atomgewichte normale Aequivalentvolumen 2 (siehe bei Kohlensäure).

Graphitsäure. — Diesen Namen hat Brodie [1]) einem Oxydations-Producte des Graphits gegeben, das er durch Einwirkung eines Gemisches von chlorsaurem Kali und Salpetersäure auf Graphit erhielt (Seite 1004). Zur Darstellung desselben wird ein inniges Gemenge aus 1 Thl. gereinigtem Graphit und 3 Thln. chlorsaurem Kali in einer Retorte vorsichtig mit soviel der concentrirtesten Salpetersäure übergossen, als zur Verflüssigung nöthig ist und das Gemisch 3 bis 4 Tage lang bei 60° C. im Wasserbade erhalten, bis sich nicht mehr gelbe Dämpfe entwickeln. Der Inhalt der Retorte wird dann in eine grosse Menge Wasser geschüttet, das Unlösliche durch Decantiren fast vollständig ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und abermals in der Retorte der oxydirenden Wirkung des Gemisches aus chlorsaurem Kali und Salpetersäure ausgesetzt. Diese Operationen werden wiederholt, bis keine weitere Veränderung des Products stattfindet, dies rein gelb erscheint, was gewöhnlich nach der vierten Oxydation der Fall ist. Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 6.

man die oxydirende Mischung auf den Graphit im Sonnenlichte, in Flaschen, einwirken lässt; die Oxydation erfolgt dann rascher und bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Product besteht aus kleinen, hellgelben, durchsichtigen glänzenden Täfelchen, reagirt auf Lackmus schwach sauer, wird vom Wasser ein wenig gelöst, ist unlöslich in Wasser, welches Säuren oder Salze enthält, nimmt beim Schütteln mit Lösungen alkalischer Basen von diesen auf, indem unlösliche Verbindungen entstehen. Beim Erhitzen wird es explosionsartig zersetzt, mit Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Die Analysen führten zu der Formel: $C_{22}H_4O_{10}$. Brodie vergleicht diese Formel mit der Formel: $Si_4H_4O_{10}$ ($Si = 21$), des Kieseloxydhydrats, welches Buff und Wöhler durch Zersetzung des Chlorwasserstoff-Kieselchlorids erhielten. In beiden Formeln ist die Zahl der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome dieselbe, aber die Zahl der Kohlenstoff- und Kiesel-Atome sehr verschieden. Erhöht man das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 6 auf 33, so wird C_{22} zu C_4 $\left(\frac{22.6}{33} = 4\right)$ und dann findet also vollständige Uebereinstimmung der beiden Formeln statt. Brodie glaubt nun wirklich, dass in unserem Oxydations-Producte der Kohlenstoff als Graphit-Kohlenstoff enthalten sei, daher der Name Graphitsäure, und dass dieser Kohlenstoff, für welchen er den Namen Graphon (Gr) vorschlägt, mit dem Atomgewichte 33 in Verbindungen eingehe. Die Formel für die Graphitsäure ist dann $Gr_4H_4O_{10}$. Brodie hebt hervor, dass das Product der Multiplication des Atomgewichts 33 mit der von Regnault für den Graphit gefundenen specifischen Wärme (0,20) 6,6 sei, also in Einklang stehe mit dem Gesetze von Dulong und Petit (S. 1032). Brodie selbst sagt, der Rückstand von der Zersetzung der Graphitsäure durch Erhitzen sei kohlenartig und enthalte beträchtlich Sauerstoff, dass er demohngeachtet Graphit-Kohlenstoff in der Graphitsäure annimmt, beruht auf dem Verhalten, welches das durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Graphit erhaltene Product beim Erhitzen zeigt, dass nämlich dasselbe Graphit in desaggregirtem Zustande liefert (Seite 1005). Beim vorsichtig gesteigerten Erhitzen hinterlässt die Graphitsäure Rückstände, die, je höher die Temperatur war, desto kohlenstoffreicher sind.

Wird das Atomgewicht des Kiesels nicht zu 21, sondern zu 14 oder 28 genommen, so muss begreiflich das Atomgewicht des Graphons in 22 oder 44 umgeändert werden. Diese Zahlen entsprechen dem Gesetze von Dulong und Petit nicht mehr. Die letztere Zahl giebt aber, multiplicirt mit der specifischen Wärme des Diamants (0,147) das Product 6,46. Brodie weist auch auf Beziehungen zwischen den Atomgewichten des Bors, Kiesels, Graphons und Zirconiums hin, wenn $Si = 21$ und schliesst aus denselben, dass die Zahl 21 wahrscheinlich auf 22 zu erhöhen sei. Es ist dann nämlich $B = 11$, $Si = 22$, $Gr = 33$, $Zr = 66$.

Neuerlichst hat Gottschalk [1]) die Graphitsäure zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Nach demselben ist Brodie's Graphitsäure noch nicht das vollständige Oxydationsproduct des Graphits durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, sondern resultirt nach vollständiger Oxydation die Verbindung: $C_{22}H_4O_{12}$, welche also

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCV, S. 326.

2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als Brodie's Verbindung. Unter Annahme von Graphon (= 33) in dieser Verbindung, wird die Formel für dieselbe: $Gr_4H_4O_{12}$, welche durch 4 dividirt, die einfache Formel: $GrHO_3$ giebt. Diese lässt sich $GrO_2 + HO$ schreiben, wonach die Graphitsäure als Graphonoxydhydrat erscheint. Nach der Zusammensetzung des Kalisalzes der Säure scheint die Säure aber $G_6H_6O_{18}$ zu sein; das Anderthalbfache von Brodie's Formel giebt $Gr_6H_6O_{15}$, also ein Minus von 3 Atomen Sauerstoff.

Zur Darstellung der Graphitsäure empfiehlt Gottschalk das folgende verbesserte Verfahren. Man bringt das innige Gemenge aus 1 Thl. des reinen Graphits und 3 Thln. chlorsauren Kalis (50 Grm. und 150 Grm.) in einen Literkolben und hängt diesen, an einem Halter befestigt, in ein Wasserbad von kaltem Wasser, besser Eiswasser. Zu dem Gemenge lässt man nun die concentrirte Salpetersäure (1,525 specif. Gewicht) vorsichtig, in kleinen Antheilen und in längeren Pausen an der Wand des Kolbens herabfliessen, bis dasselbe völlig mit der Säure befeuchtet ist. Dann ist ein Zugiessen von mehr Säure unbedenklich. Man erwärmt nunmehr das Wasserbad auf 50 bis 60°, schliesslich auf 60 bis 70° C. Das resultirende Oxydationsproduct wird durch Decantiren vom grössten Theile der Salpetersäure und dem gelösten salpetersauren Kali befreit und einigemale (etwa dreimal) mit Salpetersäure von 1,28 specif. Gewicht im gelinde warmen Wasserbade digerirt. Man filtrirt, entfernt die anhaftende Salpetersäure möglichst durch Pressen zwischen Fliesspapier, den Rest durch Behandeln mit Alkohol, unter wiederholtem Auspressen. Schliesslich beseitigt man den Alkohol durch Schütteln mit Aether, presst und trocknet das Product im Wasserbade. Bei Anwendung der concentrirtesten Salpetersäure gelang es Gottschalk nach der fünften Oxydation, ein rein schwefelgelbes Product zu erhalten. Es ist aber beim Trocknen desselben erforderlich, das Licht auszuschliessen, da es durch Einwirkung von Licht oberflächlich gebräunt, im directen Sonnenlichte geschwärzt wird.

In Bezug auf das sehr sorgfältig erforschte Verhalten der Graphitsäure beim Erhitzen, gegen Lösungsmittel und chemische Agentien, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich nicht direct mit einander vereinigen, aber beide Elemente bilden eine äusserst zahlreiche Classe von Verbindungen, die man mit dem Namen der Classe der Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Manche dieser Kohlenwasserstoffe sind gasförmig, weit mehr aber sind flüssig oder starr. Die flüssigen und starren sind sämmtlich flüchtig, verdampfbar, alle sind sehr brennbar und brennen mit stark leuchtender und russender Flamme, ausgenommen das kohlenstoffärmste Kohlenwasserstoffgas, dessen Flamme wenig leuchtet.

Die Verschiedenheit der Kohlenwasserstoffe ist keineswegs stets durch das verschiedene Verhältniss bedingt, in welchem Kohlenstoff und Wasserstoff darin vorkommen, sondern es giebt sehr viele Kohlenwasserstoffe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthalten, und die doch ganz verschieden sind. Die Verschiedenheit hat dann in

Polymerie ihren Grund, in der Anzahl der Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, welche zu einem Atom Kohlenwasserstoff vereinigt sind, und diese Anzahl ergiebt sich aus der verschiedenen Dichte, dem verschiedenen specifischen Gewichte, des Gases oder Dampfes. Es existirt z. B. eine lange Reihe von Kohlenwasserstoffen, in denen allen auf 1 Atom Kohlenstoff 1 Atom Wasserstoff kommt, wenn C = 6. Aber der Kohlenwasserstoff: C_4H_4 ist ganz verschieden von dem Kohlenwasserstoffe: $C_{10}H_{10}$ und von dem Kohlenwasserstoffe: $C_{32}H_{32}$ u. s. w. Die Dichte des Dampfes des letzteren Kohlenwasserstoffs ist das Achtfache der Dichte des Gases des ersteren Kohlenwasserstoffs, er enthält in gleichem Volumen achtmal soviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff als dieser. Selbstverständlich ist die Dichte des Dampfes des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{10}$ $2^1/_2$mal so gross als die des Gases: C_4H_4.

In dem Organismus vieler Pflanzen entstehen Kohlenwasserstoffe. Manche sogenannte flüchtige Oele (ätherische Oele), Riechstoffe der Pflanzen, sind Kohlenwasserstoffe, z. B. das Terpentinöl, das Citronöl, oder enthalten Kohlenwasserstoffe.

Eine reiche Quelle von Kohlenwasserstoffen ist die trockne Destillation organischer Körper, besonders der kohlenstoffreichen und wasserstoffreichen, wie der Steinkohlen. Es treten dabei wesentlich zwei gasförmige Kohlenwasserstoffe, nämlich: C_2H_4 und C_4H_4 auf, und der Theer, welcher resultirt, ist eine ganze Sammlung von flüssigen und starren Kohlenwasserstoffen. Sehr bekannte derartige Kohlenwasserstoffe sind: Benzin (Benzol) $C_{12}H_6$, Paraffin $C_{54}H_{54}$, Naphtalin: $C_{20}H_{16}$. Die natürlichen Theeröle, das Petroleum, Steinöl, sind ebenfalls Gemenge von Kohlenwasserstoffen.

Werden sauerstoffhaltige organische Körper mit wasserentziehenden Substanzen, z. B. mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so veranlassen diese in jenen die Vereinigung des vorhandenen Sauerstoffs mit einem Theile des Wasserstoffs zu Wasser, so dass Kohlenwasserstoffe entstehen. Endlich sind eine grosse Reihe organischer Radicale Kohlenwasserstoffe, z. B. Methyl: C_2H_3, Aethyl: C_4H_5, Amyl: $C_{10}H_{11}$ u. s. w.

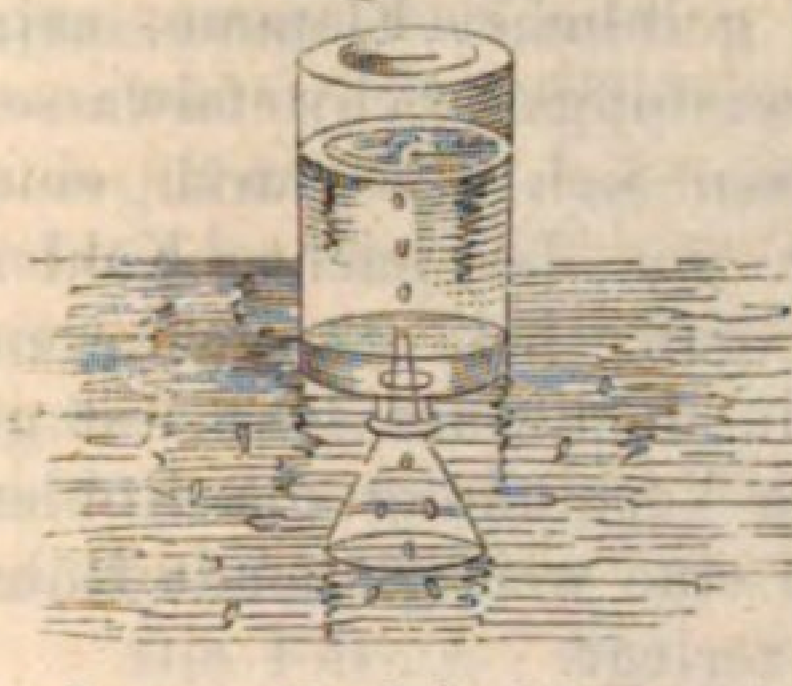
Alle Kohlenwasserstoffe haben den Charakter von organischen Verbindungen und gehören streng genommen in die organische Chemie, aber die zwei gasförmigen Kohlenwasserstoffe, welche unter dem Namen leichtes Kohlenwasserstoffgas und schweres Kohlenwasserstoffgas gehen, sind von so allgemeinem Interesse, weil sie im Wesentlichen die Flamme der Heizmaterialien und Leuchtmaterialien bilden, dass es gerechtfertigt ist, dieselben in der anorganischen Chemie zu betrachten.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas. Sumpfluft, Grubengas. — Formel: C_2H_4 oder $\text{Ꞓ}H_4$ oder $H_4\text{Ꞓ}$; in 100: Kohlenstoff 75, Wasserstoff 25.

Dies Gas erzeugt sich stets, wenn Pflanzenüberreste unter Wasser vermodern, Zersetzung erleiden. Rührt man den schlammigen Boden stehender sumpfiger Gewässer mit einem Stocke auf, so steigen Blasen des Gases in die Höhe und können in einer mit Wasser gefüllten Flasche, auf deren Hals, unter dem Wasser, ein Trichter gesteckt ist, aufgefangen werden, wie es Fig. 232 zeigt. Daher der Name Sumpfgas. Das so gesammelte Gas enthält stets Kohlensäuregas (10 bis 20 Procent), von welchem es durch Schütteln mit Kalkmilch zu befreien ist, auch findet sich

stets eine geringe Menge Stickstoffgas dabei, das sich nicht entfernen lässt.

Fig. 232.



Wie das Gas noch jetzt bei der Zersetzung von Pflanzenstoffen unter Wasser entsteht, so muss es bei der Verwandlung der Pflanzen in Steinkohlen entstanden sein. Das Gas findet sich nämlich in manchen Steinkohlenlagern in Höhlungen eingeschlossen, gelangt beim Abbau der Lager aus den Höhlungen in die Gruben — daher der Name Grubengas — und entweicht aus frisch gebrochenen Steinkohlen. An einigen Orten dringt das Gas aus der Erde hervor; das heilige Feuer zu Baku am caspischen Meere ist das brennende Gas. Sicher kommen da, wo das Gas der Erde entströmt, Steinkohlenlager in der Tiefe vor.

Unter den gasförmigen Producten der trocknen Destillation organischer Körper ist stets leichtes Kohlenwasserstoffgas vorhanden; es macht z. B. die Hauptmasse des zur Beleuchtung dienenden Steinkohlengases aus. Auch das Gas, welches auftritt, wenn Alkoholdampf durch eine glühende Röhre geleitet wird, ist wesentlich leichtes Kohlenwasserstoffgas, und kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe zerfallen in Kohle oder Theer und leichtes Kohlenwasserstoffgas, wenn man sie durch glühende Röhren leitet.

Den bequemen Weg zur Darstellung des reinen Gases, den wir jetzt einschlagen, verdanken wir Persoz. Man erhält das Gas beim Erhitzen eines Essigsäure-Salzes mit dem Hydrate einer alkalischen Base, z. B. beim Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Natron (oder Kali) und Kalihydrat. Die Elemente der Essigsäure des Salzes und des Hydratwassers der Base, gruppiren sich zu leichtem Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure, welche letztere von der Base zurückgehalten wird:

$$KaO, C_4H_3O_3 \text{ und } KaO, HO \text{ geben: } C_2H_4 \text{ und } 2(KaO, CO_2).$$

Da schmelzendes Alkalihydrat und kohlensaures Alkali das Glas zerstören, so macht man das Gemenge durch Zusatz von Kalk unschmelzbar. Man löst 2 Thle. Kalihydrat in etwas Wasser, setzt 2 Thle. essigsaures Natron und 3 Thle. gepulverten Kalk hinzu, bringt das feuchte Pulver in eine Retorte, oder Röhre aus strengflüssigem Glase, oder eiserne Flasche, befestigt in denselben eine Gasleitungsröhre und erhitzt sie allmälig und nicht zu stark, so dass gleichförmige Gasentwicklung stattfindet. Das Gas wird über Wasser aufgefangen. Man kann auch ein Essigsäure-Salz innig mit Natronkalk, oder mit Aetzbaryt mengen und erhitzen. Regnault empfiehlt, 2 Thle. Kalihydrat in Wasser zu lösen, mit dieser Lösung 3 Thle. gebrannten Kalk zu besprengen, die Masse bei dunkler Rothglühhitze auszutrocknen und dann 10 Thle. derselben mit 4 Thln. krystallisirtem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker) zu vermischen. Man vermeide in allen Fällen einen Ueberschuss an Essigsäure-Salz, weil dieses Veranlassung giebt zum Auftreten brenzlicher Zersetzungsproducte.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas ist farblos, geruchlos und geschmacklos. Sein specifisches Gewicht ist zu 0,5589 gefunden worden. Man hat es noch nicht verflüssigen können. Es lässt sich mit Luft gemengt einathmen, ohne Beschwerden zu verursachen. 100 Vol. Wasser absorbiren,

nach Bunsen[1]), bei 0°C. 5,4 Vol., bei 10°C. 4,4 Vol., bei 20°C. 3,5 Vol. des Gases.

Das Gas verbrennt mit wenig leuchtender gelblicher Flamme, seine Entzündungs-Temperatur liegt aber hoch. Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und schweres Kohlenwasserstoffgas lassen sich alle durch einen dunkelrothglühenden Glasstab entzünden, aber um das leichte Kohlenwasserstoffgas zu entzünden, muss der Glasstab ganz hellroth oder weiss glühen. Dies beweist, dass die Bestandtheile in dem Gase sehr fest gebunden sind; es ist in der That die beständigste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff. Lässt man es aber durch eine weissglühende Röhre gehen, so wird es in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt.

Mengt man das Gas im Eudiometer mit der zum Verbrennen nöthigen Menge von Sauerstoffgas oder Luft, — 1 Vol. bedarf 2 Vol. Sauerstoffgas oder 10 Vol. Luft — so kann die Verbrennung durch den elektrischen Funken herbeigeführt werden; das Gemenge verpufft, explodirt. Es findet aber keine Explosion statt, wenn das Gas mit einer viel kleineren oder viel grösseren Menge von Luft gemischt ist. Mit 3 bis 4 Vol. Luft explodirt es nicht, mit $5\frac{1}{2}$ bis 6 Vol. explodirt es schwach, mit 8 bis 10 Vol. explodirt es am heftigsten. Mit 14 Vol. Luft ist das Gemisch noch explosiv, aber mit einer grösseren Menge Luft brennt es nur über der Flamme einer eingetauchten Kerze. Die grosse Menge Luft, welche dann dem Gase beigemengt ist, absorbirt soviel Wärme, dass sich das umgebende Gas nicht auf die zum Verbrennen erforderliche Temperatur erhitzen kann.

Chlorgas übt im Dunkeln keine zersetzende Wirkung auf das Gas aus, aber selbst in zerstreutem Lichte erfolgt in einem Gemische aus 1 Vol. des Gases und 2 Vol. Chlorgas Zersetzung unter heftiger Explosion. Es entsteht Chlorwasserstoff und Kohle wird ausgeschieden (siehe Kohlenstoffsuperchlorid). Von rauchender Schwefelsäure wird das Gas nicht absorbirt, wodurch es sich von dem schweren Kohlenwasserstoffgase unterscheidet und was ein Mittel zur Scheidung beider abgiebt. Auch Chlorgas, im Dunkeln angewandt, kann zur Scheidung dienen, da dies das schwere Kohlenwasserstoffgas wegnimmt (siehe dies)[2]).

Die Zusammensetzung des Gases ist durch eine Analyse im Eudiometer zu ermitteln. Bringt man 1 Vol. des Gases und 2 Vol. Sauerstoffgas in das Eudiometer und lässt man den elektrischen Funken durch das Gemenge schlagen, so findet man nach erfolgter Verpuffung 1 Vol. Gas, das von Kalihydrat vollständig absorbirt wird, also Kohlensäuregas ist. In 1 Vol. Kohlensäuregas ist bekanntlich $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten, es muss sich also das zweite Volumen Sauerstoffgas mit dem Wasserstoffe des Gases verbunden haben. 1 Vol. Sauerstoffgas giebt mit 2 Vol. Wasserstoffgas Wasser und es enthält daher 1 Vol. leichtes Kohlenwasserstoffgas $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoffgas: Nun wiegen:

$\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf	0,4146
2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382
also 1 Vol. leichtes Kohlenwasserstoffgas	0,5528

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 17. — [2]) Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX. S. 218.

Die Zahl 0,5528 ist daher das berechnete specifische Gewicht des Gases, es stimmt mit dem gefundenen überein, dies bestätigt die Zusammensetzung des Gases.

Da $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf = $^1/_2$ C., 2 Vol. Wasserstoffgas = H, so ergiebt sich als einfachste Formel für das Gas die Formel: CH_2, welche 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Wasserstoffgas anzeigt. Sie repräsentirt, nach Obigem, 2 Vol. Gas, die dann das Aequivalentvolumen sind. Um dem Gase das Aequivalentvolum 4 zu geben, muss die Formel für dasselbe C_2H_4 geschrieben werden, die auch aus Substitutionsproducten folgt, welche aus dem Gase zu erhalten sind.

Die Formel: C_2H_4 wird zu $\text{Ɛ}H_4$, wenn das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12 genommen wird. Diese Formel entspricht 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Wasserstoffgas und repräsentirt 2 Vol., das ist ein Aequivalentvolum.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas kann als die Wasserstoffverbindung des organischen Radicals Methyl: C_2H_3 oder $\text{Ɛ}H_3$ betrachtet werden, als Methylwasserstoff: $(C_2H_3)H$ oder $(\text{Ɛ}H_3)H$. Nach der Formel: $\text{Ɛ}H_4$, oder $H_4\text{Ɛ}$, gilt es als eine von den chemischen Typen und als Beweis, dass das Kohlenstoffatom: Ɛ, vierwerthig sei (Seite 93)[1]).

Davy's Sicherheitslampe. — Es ist oben gesagt worden, dass sich in manchen Steinkohlengruben leichtes Kohlenwasserstoffgas aus den Steinkohlen entwickelt und in die Grubenluft gelangt. Wird nun die Grubenluft nicht durch kräftige Ventilation fortwährend erneuert, oder bricht das Gas plötzlich in bedeutender Menge hervor, so entsteht begreiflich ein explosives Gemisch, das durch die Grubenlampe des Bergmanns entzündet wird; es entstehen die sogenannten schlagenden Wetter der Kohlengruben. Diese schlagenden Wetter machten früher die Arbeit in manchen Gruben zu einer höchst gefährlichen und die Explosion derselben veranlasste den Verlust vieler Menschenleben. Es war H. Davy, welcher durch seine Untersuchungen über die Flamme im Jahre 1816 zu einem Schutzmittel gegen die schlagenden Wetter geführt wurde, welcher die Grubenlampe construirte, die unter dem Namen Sicherheitslampe überall da in Gebrauch ist, wo schlagende Wetter drohen. Das Princip, auf welchem die Lampe beruht, lässt sich sehr leicht durch den schon Seite 157 beschriebenen Versuch erläutern. Hält man etwa einen Zoll über die Oeffnung eines Gasbrenners ein Drahtgewebe mit feinen Maschen, so dringt begreiflich das ausströmende Gas durch das Gewebe hindurch und kann über demselben entzündet werden. Aber die Entzündung pflanzt sich nicht unterhalb des Gewebes fort, sondern die Flamme ruht gleichsam auf dem Gewebe. Zieht man das Gewebe zur Seite, so tritt die Flamme bis an die Oeffnung des Brenners heran[2]). Wodurch unterbricht

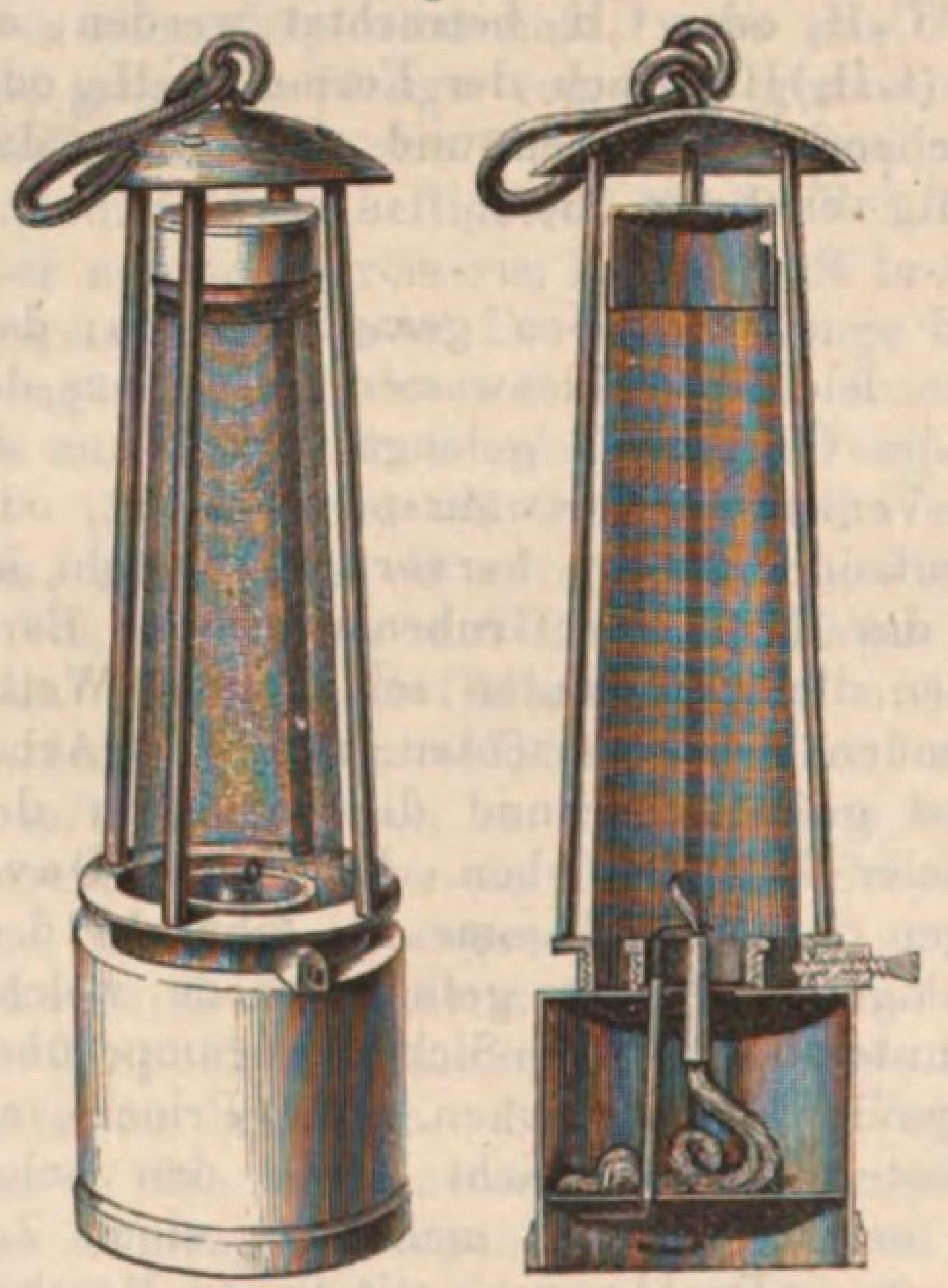
[1]) Ueber die Schreibweise der Formel siehe die Anmerkung auf Seite 731. —

[2]) Man macht den Versuch am besten mit einem einfachen Strahle Leuchtgas. Wem Leuchtgas nicht zu Gebote steht und wer nicht einen kleinen Gasbehälter hat, den er, für den Versuch, mit schwerem Kohlenwasserstoffgas füllen kann, der kann sich des mit Wasserstoffgas gefüllten Gasbehälters mit der Fig. 43 (Seite 204) abgebildeten Vorrichtung bedienen. Um das Gas leuchtend zu machen, kommt in die horizontale Röhre Baumwolle, auf welche man einige Tropfen Benzin getröpfelt hat. Selbst der, zur Entwicklung von Wasserstoffgas dienende Apparat Fig. 45 (S. 205) ist anwendbar; man bringt in die Entwicklungsflasche einige Tropfen Benzin.

das Gewebe die Fortpflanzung der Entzündung? Es entzieht, als guter Wärmeleiter, der Flamme so viel Wärme, dass die Temperatur derselben nicht hoch genug bleibt, um das unter dem Gewebe befindliche Gas auf die Verbrennungs-Temperatur zu erhitzen. Man erinnere sich, dass zum Verbrennen der brennbaren Körper das Vorhandensein von Luft (Sauerstoff) nicht allein ausreicht, sondern dass die Körper auch auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden müssen, damit sie anfangen zu brennen, und dass ein brennender Körper nicht allein dann erlischt, wenn man ihm die Luft entzieht, die er zum Verbrennen bedarf, sondern auch dann, wenn man ihn unter die Temperatur abkühlt, bei welcher er anfängt zu brennen, die er also zu seiner Entzündung bedarf.

Davy's Sicherheitslampe ist eine einfache Oellampe, deren Flamme von einem oben bedeckten Cylinder aus Drahtgewebe umgeben ist, wie es Fig. 233 zeigt [1]). Man gebraucht Gewebe, das auf den Quadratzoll 780 bis 800 Oeffnungen enthält. Der Oelbehälter fasst soviel Oel, dass dies für eine Schicht ausreicht und um den Docht putzen zu können, ohne den Drahtcylinder entfernen zu müssen, geht ein oben hakenförmig gebogener Draht in einer engen Röhre durch den Oelbehälter, wie es aus dem Durchschnitte der Lampe ersichtlich. Demohngeachtet muss eine Vorrichtung vorhanden sein, welche es unmöglich macht, dass leichtsinnige Arbeiter den Cylinder abschrauben.

Fig. 233.



Kommt der Grubenarbeiter mit der Sicherheitslampe in eine Luft, die mit Grubengas beladen ist, so giebt sich dessen Vorhandensein sofort zu erkennen; die Flamme wird zitternd, das Innere des Drahtcylinders füllt sich mit einer blauen Flamme und die Flamme der Lampe kann dadurch sogar verlöschen. Die blaue Flamme ist das brennende Gemisch von Luft und Grubengas, die Verbrennung pflanzt sich nicht nach Aussen fort, ausser wenn das Drahtgewebe stark glühend wird, in welchem Falle das glühende Metall die schlagenden Wetter entzündet. Die Lampe soll nicht dazu dienen, in schlagenden Wettern arbeiten zu können, sie soll dem Arbeiter dieselben anzeigen, er hat dann Zeit sich zu entfernen. Durch Ventilation werden sie beseitigt.

Die schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich bequem auf folgende Weise zeigen. Man stellt eine grosse Glasglocke mit der

[1]) An den neueren Lampen ist der untere Theil des Cylinders von starkem Glase, nur der obere von Drahtgewebe.

Oeffnung nach Oben auf einen Korb, wie er für Kolben und Retorten benutzt wird, und giesst in dieselbe etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemisch; senkt man einen an einem Draht befestigten brennenden Wachsstock in die Glocke, so entzündet sich das Gemisch und zwar ohne Knall, weil die Oeffnung der Glocke weit ist. Senkt man aber die Sicherheitslampe in die Glocke, so zeigen sich innerhalb der Lampe alle Erscheinungen, wie beim Einbringen in ein schlagendes Wetter; die Flamme flackert, der Cylinder füllt sich mit blauer Flamme, aber die Entzündung pflanzt sich nicht nach Aussen fort, die Oelflamme erlischt.

Die Sicherheitslampe sollte stets auch beim Betreten von, oder Arbeiten in Räumen benutzt werden, in denen flüchtige brennbare Flüssigkeiten, wie Spiritus, Petroleum, Schwefelkohlenstoff lagern, weil in diesen durch Lecken der Gefässe, oder durch Verschütten der Flüssigkeiten, explosive Gemische entstehen können.

Schweres Kohlenwasserstoffgas; Oelbildendes Gas, Aethylengas, Elaylgas; Formel: C_4H_4 oder $Є_2H_4$; in 100: Kohlenstoff 85,7, Wasserstoff 14,3.

Das Gas wurde im Jahre 1796 von holländischen Chemikern entdeckt; sie gaben ihm den Namen ölbildendes Gas, weil es mit Chlor eine flüssige Verbindung von dicklicher, ölartiger Consistenz bildet, was zu jener Zeit höchst auffallend erschien.

Kleine Mengen des Gases sollen nach einigen Chemikern in dem Grubengase mancher Steinkohlengruben neben dem leichten Kohlenwasserstoffgase vorkommen.

Das Gas findet sich stets unter den gasförmigen Producten der trocknen Destillation verkohlender organischer Substanzen. Das auftretende Gasgemenge ist um so reicher an schwerem Kohlenwasserstoffgas, je reicher an Wasserstoff und ärmer an Sauerstoff die organischen Substanzen sind und wenn die Zersetzung derselben nicht bei zu hoher Temperatur stattfindet. Es macht z. B. einen wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases aus, namentlich des nicht allein aus Steinkohlen, sondern unter gleichzeitiger Anwendung von kohligen Schiefern, Harz und dergleichen erhaltenen Gases.

Das reine schwere Kohlenwasserstoffgas wird durch Zersetzung von Alkohol mittelst Schwefelsäure dargestellt. Man bringt in einen Gasentwicklungskolben weissen Sand, giesst von einem Gemische aus 1 Thl. starkem Weingeist und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure [1]) soviel ein, dass eine kaum noch flüssige Masse entsteht, und erhitzt den Kolben, nachdem in der Mündung desselben das Gasleitungsrohr befestigt ist. Das auftretende Gas ist, namentlich gegen das Ende der Entwicklung, von Schwefligsäuregas und Kohlensäuregas begleitet und es ist demselben Aetherdampf beigemengt. Die schweflige Säure und Kohlensäure werden durch Kalkmilch (oder Natronlauge) beseitigt. Soll das Gas in Glascylindern aufgefangen werden, so reicht es meistens aus diese und die pneu-

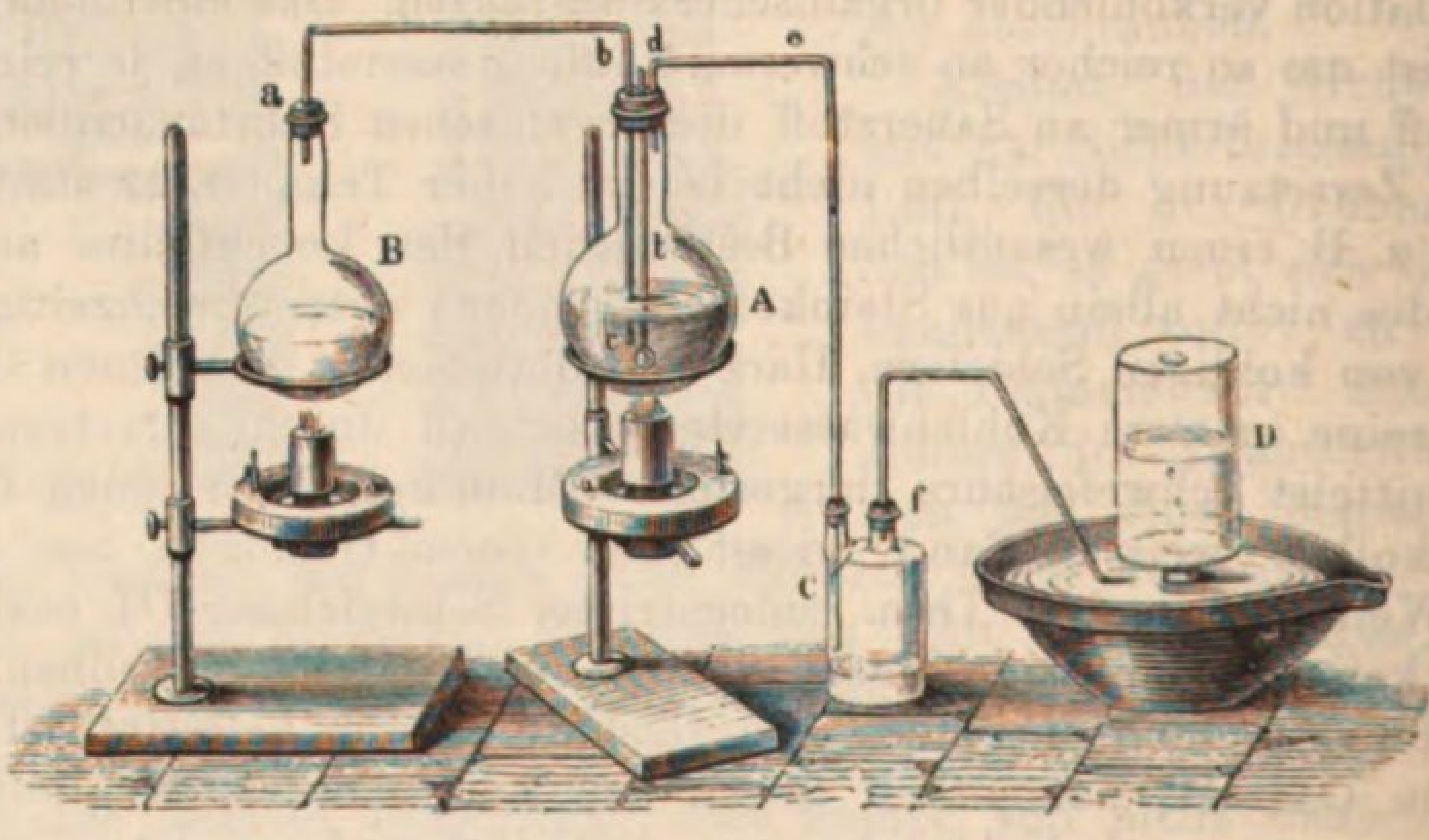
[1]) Das Vermischen des Weingeistes (80 bis 90 procentigem) mit der Schwefelsäure muss vorsichtig geschehen, da starke Erhitzung dabei eintritt. Man giebt die Säure in einen Kolben, lässt den Weingeist so dazu fliessen, dass derselbe über der Säure stehen bleibt und schwenkt den Kolben, während man ihn in kaltes Wasser hält, oder einen tüchtigen Strahl kaltes Wasser auffliessen lässt.

matische Wanne mit Wasser zu füllen, dem Kalkmilch zugesetzt ist; soll das Gas in einen Gasbehälter geleitet werden, so verbindet man mit dem Entwicklungskolben eine Waschflasche, worin Kalkmilch enthalten ist, und giebt ausserdem noch in das Wasser des Gasbehälters etwas Kalkmilch. Muss das Gas völlig frei sein von Aetherdampf, so fügt man eine zweite Waschflasche hinzu, die concentrirte englische Schwefelsäure enthält. Durch diese wird auch das Gas getrocknet, was, selbstverständlich, auch durch eine Chlorcalciumröhre geschehen kann.

Der Weingeist ist ein Gemisch von Wasser und Alkohol: $C_4 H_6 O_2$. Wie die Formel zeigt, entsteht aus dem Alkohol schweres Kohlenwasserstoffgas, wenn demselben 2 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff entzogen werden, das ist 2 Aeq. Wasser ($C_4 H_6 O_2 - 2 HO = C_4 H_4$). Da die concentrirte Schwefelsäure als kräftig wasserentziehende Substanz bekannt ist, so liegt es sehr nahe zu glauben, dass sie auch in diesem Falle durch Wasserentziehung wirke. Der Process ist indess viel complicirter, was indess für die Darstellung des schweren Kohlenwasserstoffgases unbeachtet bleiben kann. Der Zusatz von Sand ist für den Process nicht wesentlich, man erhält das Gas auch ohne diesen Zusatz, der Inhalt des Entwicklungskolbens schäumt dann aber bald sehr stark, wird zuletzt, unter bedeutender Entwicklung von schwefliger Säure, in eine schwarze weiche elastische Masse verwandelt, so dass man die Entwicklung unterbrechen muss. Es war Wöhler, welcher den günstigen Einfluss des Sandes bemerkte.

Mitscherlich hat gezeigt, dass sich die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure so bewerkstelligen lässt, dass nur schweres Kohlenwasserstoffgas und Wasser auftreten. Der Fig. 234 abgebildete Apparat

Fig. 234.



dient dazu. In den Kolben *A* wird Schwefelsäure gebracht, welche soweit mit Wasser verdünnt ist, dass ihr Siedepunkt bei 160 bis 165°C. liegt (10 Thle. concentrirte Säure, 3 Thle. Wasser). Der Kolben *B* enthält starken Weingeist. Man erhitzt die Säure in dem Kolben *A* zum Sieden und hierauf den Weingeist in dem Kolben *B*. Der Weingeistdampf tritt durch das Rohr *a b* in die Säure und wird hier in schweres Kohlenwasserstoffgas und Wasserdampf zerlegt, welche durch die Röhre *d c* in die kalt gehaltene Flasche *C* gelangen, worin sich der Wasserdampf und der un-

zersetzt verdampfte Weingeist verdichten; das Gas entweicht durch die Röhre *f* in die zum Auffangen desselben bestimmten Gefässe. In dem Kolben *A* befindet sich das Thermometer *t*; es dient dazu, die Temperatur der Säure fortwährend beobachten zu können. Die Schwefelsäure in *A* bleibt bei dem Processe unverändert, sie wird nicht einmal dunkel gefärbt und man kann durch sie beliebig grosse Mengen von Alkohol zerlegen. Durchaus erforderlich aber ist es für das Gelingen, dass die Temperatur der Säure nicht über 170° C. steige, und dass der Weingeist nicht mehr als höchstens 20 Procent Wasser enthalte. Schweres Kohlenwasserstoffgas und Wasser treten genau in dem Verhältnisse auf, in welchem beide, vereinigt, Alkohol bilden würden. Man muss annehmen, dass die Schwefelsäure durch katalytische Kraft das Zerfallen des Alkohols in Kohlenwasserstoffgas und Wasser veranlasst, denn dass sie nicht durch ihr Vereinigungsstreben zu Wasser wirkt, geht daraus hervor, dass das Wasser nicht zurückgehalten wird, sondern gleichzeitig entweicht.

Nach Ebelmen soll ein Gemisch von wasserfreiem Alkohol und geschmolzener Borsäure beim Erhitzen sehr reines schweres Kohlenwasserstoffgas liefern. Nach Erfahrungen in meinem Laboratorium ist die Ausbeute sehr gering.

Das schwere Kohlenwasserstoffgas ist farblos und riecht eigenthümlich. Es kann nicht eingeathmet werden und wirkt sehr nachtheilig auf den Organismus. Sein specifisches Gewicht ist von Saussure zu 0,9852 gefunden worden, also nahe gleich dem der atmosphärischen Luft. In einem Gemische aus Aether und starrer Kohlensäure (Seite 1045) wurde es von Faraday, unter gleichzeitiger Anwendung eines starken Druckes, zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, deren Dampf bei — 75° C. eine Spannkraft von 4 bis 5 Atmosphären besass und welche bei 1° C. eines Druckes von 42½ Atmosphären bedurfte, um flüssig zu bleiben. Es gehört also zu den sehr schwer verdichtbaren Gasen.

Von Wasser wird das Gas in erheblicher Menge aufgenommen; nach Bunsen absorbiren 100 Vol. Wasser bei 0° C. 25,6 Vol., bei 10° C. 18,4 Vol., bei 20° C. 14,9 Vol. des Gases. Man wendet deshalb beim Auffangen des Gases erwärmtes Wasser an. Alkohol, Aether, Terpentinöl, Olivenöl absorbiren es noch weit reichlicher. 1 Vol. Alkohol z. B. nimmt nach Bunsen bei 10° C. 3 Vol. des Gases auf.

Das Gas ist leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme, an welcher man sofort erkennt, dass sie der Flamme der Lampen, der Kerzen und des Leuchtgases gleicht. Am schönsten zeigt sich die starke Leuchtkraft des Gases, wenn man dasselbe aus einer Röhre ausströmend entzündet (Seite 204 Fig. 43). 1 Vol. des Gases bedarf zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas oder 15 Vol. atmosphärische Luft (siehe unten). Das Gemenge der beiden Gase kann durch den elektrischen Funken entzündet werden, aber die Explosion ist so heftig, dass gewöhnlich die stärksten Eudiometerröhren dadurch zertrümmert werden; man muss deshalb die Röhren bei dem Versuche mit einem Tuche umwickeln.

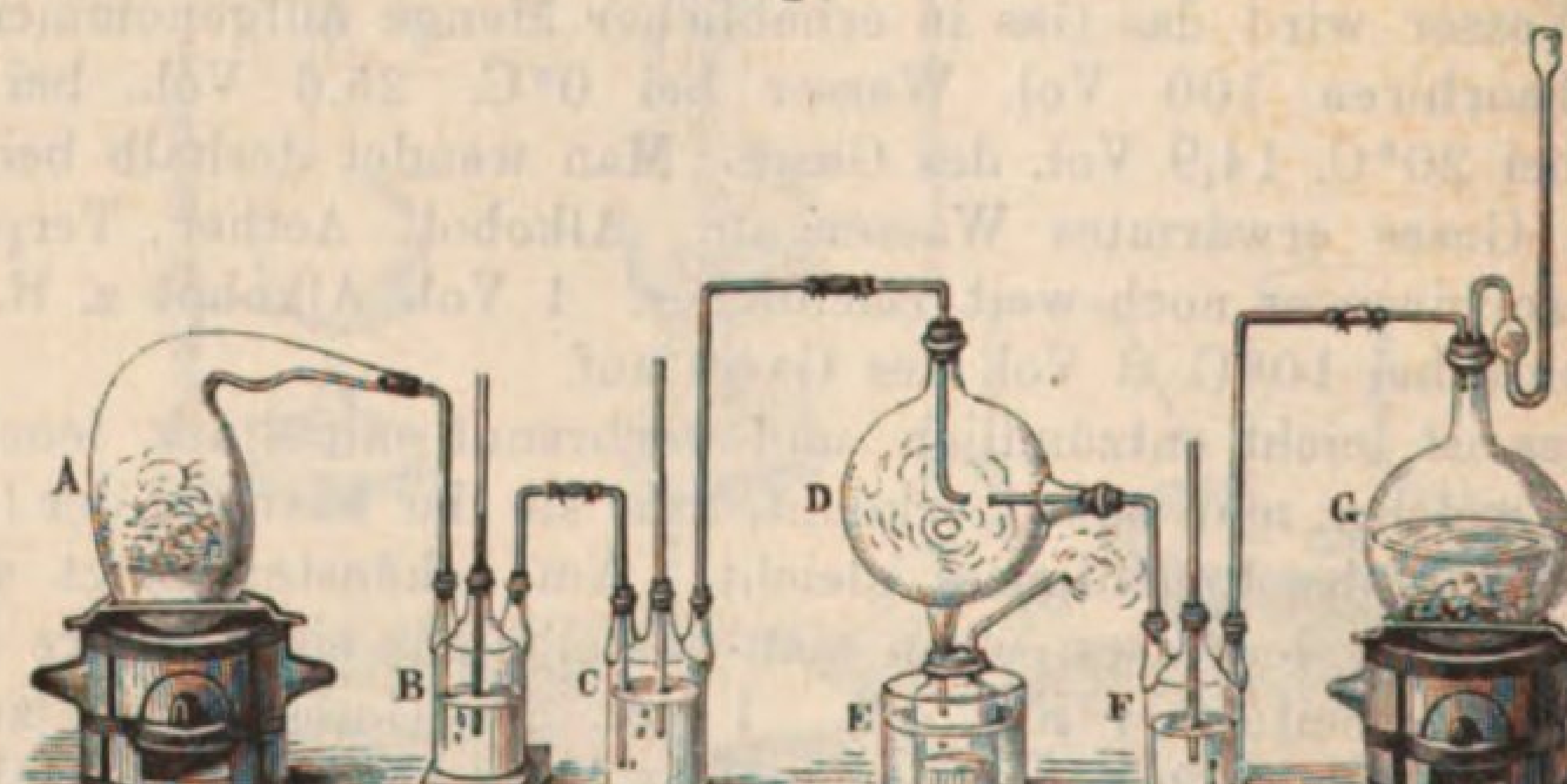
Lässt man durch das Gas anhaltend elektrische Funken hindurchgehen, so wird es, unter Verdoppelung seines Volumens, in Wasserstoffgas und Kohle zersetzt. Dieselbe Zersetzung erleidet das Gas, wenn es durch eine stark glühende Röhre geleitet wird, während es in leichtes Kohlen-

wasserstoffgas und ein theerartiges Product zerfällt, wenn die Röhre weniger stark glühend ist. Das theerartige Product hat annähernd die Zusammensetzung des Naphtalins: $C_{20}H_8$ (Magnus[1]).

Dies Zerfallen des schweren Kohlenwasserstoffgases in hoher Temperatur findet auch beim Anzünden und Verbrennen desselben statt; das Gas verbrennt nicht als Ganzes, seine Flamme ist eine Flamme von Wasserstoffgas oder leichtem Kohlenwasserstoffgase, in welcher sich Kohlenstoff in Russform glühend befindet. Dadurch wird die Flamme leuchtend. Hält man in und über die Flamme einen Porzellanteller, so werden die Temperatur und der Luftzutritt so stark gemässigt, dass der Russ nicht verbrennt, sondern dass sich dieser an den Teller anlegt. Wie die Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases sind die leuchtenden Flammen der üblichen Leuchtmaterialien und Heizmaterialien, ja die leuchtenden Flammen aller organischen Stoffe, Flammen von Kohlenwasserstoffen, welche in angegebener Weise Zersetzung erleiden, sie verdanken ihre Leuchtkraft sämmtlich dem ausgeschiedenen Russ-Kohlenstoffe (Seite 1024).

Sehr bemerkenswerth ist die Wirkung, welche Chlor auf das Gas ausübt. Bringt man in einen Cylinder, der in der pneumatischen Wanne über Wasser zur Hälfte mit Chlorgas gefüllt wurde, aus einem anderen Cylinder rasch schweres Kohlenwasserstoffgas, so dass jener ganz gefüllt wird, so dass sich also gleiche Volumina der beiden Gase in dem Cylinder befinden, so steigt das Wasser in die Höhe, indem die beiden Gase zu einer ätherartigen, oder, wie man früher sagte, ölartigen Flüssigkeit sich verbinden. Davon hat das Gas früher den Namen ölbildendes Gas erhalten. Dieselbe flüssige und flüchtige Verbindung — sie ist nach der Formel: $C_4H_4Cl_2$ zusammengesetzt — entsteht begreiflich auch, wenn man die beiden Gase in einem Kolben zusammentreten lässt. Der Fig. 235 abgebildete Apparat kann zur Darstellung derselben dienen. Die Retorte *A*

Fig. 235.



enthält die Materialien zur Entwicklung des Kohlenwasserstoffgases (also Schwefelsäure, Alkohol, Sand). In der Flasche *B* befindet sich concentrirte Schwefelsäure, um dem Gase den Alkoholdampf und Aetherdampf zu entzie-

[1]) Pogg. Ann. Bd. XC, S. I. Pharm. Centralblatt 1853. S. 597. Das Entstehen eines kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffs aus einem kohlenstoffärmeren unter diesen Umständen ist sehr auffallend.

ben, in der Flasche *C* Natronlauge zur Beseitigung von Schwefligsäuregas und Kohlensäuregas. Der Kolben *G* enthält die Chlormischung, die Flasche *F* enthält Wasser zum Waschen des Chlorgases. Wenn die beiden Gase in dem Ballon *D* zusammentreffen, zeigen sich ölige Streifen der Verbindung auf der Wand desselben und allmälig rinnen Tropfen in die kalt gehaltene Flasche *E*. Damit nicht andere, chlorreichere Verbindungen entstehen, muss man das Kohlenwasserstoffgas im Ueberschuss gegen das Chlor in den Ballon treten lassen.

Auf die bequemste Weise lässt sich, nach Limpricht, die Verbindung darstellen, indem man das Kohlenwasserstoffgas in eine gelinde erwärmte Mischung zur Entwicklung von Chlor leitet, die sich in einer tubulirten Retorte befindet; sie kann dann schliesslich aus der Retorte abdestillirt werden. Das Gasleitungsrohr, welches das Kohlenwasserstoffgas durch den Tubulus der Retorte in die Chlormischung führt, darf nur etwa einen halben Zoll in dieselbe eintauchen [1]). Da im Leuchtgase schweres Kohlenwasserstoffgas enthalten ist, so kann dieses zur Bereitung der Verbindung benutzt werden.

Endlich entsteht die Verbindung bei der Einwirkung chlorreicher Chloride auf das schwere Kohlenwasserstoffgas, so namentlich von Antimonsuperchlorid: $SbCl_5$; dies Chlorid nimmt das Gas begierig auf.

Brom und Jod wirken in ähnlicher Weise wie das Chlor auf das schwere Kohlenwasserstoffgas, geben eine analoge Verbindung.

Lässt man in einen, auf der Brücke der pneumatischen Wanne über lauwarmem Wasser zu $^2/_3$ mit Chlorgas gefüllten Cylinder, rasch schweres Kohlenwasserstoffgas aus einem anderen Cylinder hinzutreten, so dass jener Cylinder gefüllt wird, also auf 2 Vol. Chlorgas 1 Vol. des Kohlenwasserstoffgases kommt, nimmt man den Cylinder dann sogleich von der Brücke, bedeckt ihn unter dem Wasser mit einer Glasplatte, stellt ihn aufrecht und nähert man, nach Entfernung der Platte, der Mündung des Cylinders eine Flamme, so leitet diese die chemische Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoffe des Kohlenwasserstoffs ein, es entsteht, unter schwacher Verpuffung, Chlorwasserstoffsäure, es scheidet sich der Kohlenstoff aus und dieser steigt als dichte Russwolke in die Höhe (C_4H_4 und 4 Cl geben: 4 HCl und 4 C). Ein herrliches Experiment, um das Vorhandensein des Kohlenstoffs in dem Gase zu zeigen und ein schönes Beispiel der Zersetzung einer Verbindung (Seite 31).

Bemerkenswerth ist das Absorbirtwerden des schweren Kohlenwasserstoffgases von wasserfreier Schwefelsäure oder rauchendem Vitriolöl. Es entsteht dabei eine Verbindung, die hier nicht in Betracht kommt. Man benutzt diese Wirkung der Schwefelsäure, um das Gas von anderen Gasen zu trennen, es aus Gasgemengen, z. B. Leuchtgas, wegzunehmen. Eine, an einem Platindrahte befestigte Cokeskugel [2]) wird wiederholt in ein warmes

[1]) Daraus ergiebt sich schon, dass die Chlormischung aus Braunstein und Salzsäure, flüssig sein muss, dass man den Braunstein nicht über die Säure hervorragen lässt. Man kann auch 2 Braunstein, 3 Kochsalz 5 Schwefelsäure, verdünnt mit 4 Wasser, nehmen.

[2]) Zur Darstellung einer solchen Kugel werden gleiche Theile feingepulverte Cannelkohle (Steinkohle) und Cokes in einer eisernen Kugelform, in der sich zugleich das hakenförmig umgebogene Ende eines Platindrahtes befindet, im Kohlenfeuer bis zur starken Rothglühhitze geglüht und die so erhaltene, noch sehr lockere

Gemisch aus gleichen Theilen rauchendem Vitriolöl und wasserfreier Schwefelsäure getaucht und die so mit dem Gemische gesättigte Kugel wird durch das Quecksilber hindurch in die graduirte, das Gasgemenge enthaltende Röhre gebracht. Nach einigen Stunden ist die Absorption beendet, man zieht die Kugel heraus und ersetzt sie durch eine Braunsteinkugel (Seite 520), um die entstandene schweflige Säure und die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure zu beseitigen (Bunsen).

Die Zusammensetzung des schweren Kohlenwasserstoffgases kann wie die des leichten Kohlenwasserstoffgases ermittelt werden. Bringt man zu 1 Vol. des Gases in einem Eudiometer 3 Vol. Sauerstoffgas und lässt man durch das Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen (mit der oben angegebenen Vorsichtsmaassregel), so bleiben nach erfolgter Verpuffung 2 Vol. Gas zurück, welche von Kalihydrat vollständig absorbirt werden, also Kohlensäure sind. 2 Vol. Kohlensäuregas enthalten 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Sauerstoffgas; es sind also zur Verbrennung des Kohlenstoffs 2 Vol. Sauerstoffgas verbraucht worden, das übrige 1 Vol. Sauerstoffgas diente zur Verbrennung des Wasserstoffs und zwar von 2 Vol. Wasserstoffgas, da sich Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in dem Volumenverhältnisse 1 : 2 zu Wasser verbinden. 1 Vol. schweres Kohlenwasserstoffgas enthält also 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoffgas. Das specifische Gewicht des schweren Kohlenwasserstoffgases berechnet sich hiernach wie folgt:

1 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8293
2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382
1 Vol. Kohlenwasserstoffgas . . .	0,9675

Gefunden wurde das specifische Gewicht zu 0,9852. Man erkennt, dass das Gas im Volumen doppelt soviel Kohlenstoff enthält, als das leichte Kohlenwasserstoffgas, und dass es, wie dieses, sein doppeltes Volumen Wasserstoffgas liefert, wenn es in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. 1 Vol. Kohlenstoffdampf ist 1 Aeq. oder 1 Atom Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoffgas sind 1 Aeq. oder 1 Atom Wasserstoff; das schwere Kohlenwasserstoffgas enthält daher gleiche Aequivalente oder Atome Kohlenstoff und Wasserstoff und die einfachste Formel für dasselbe ist CH. Weshalb dem Gase diese einfache Formel nicht gegeben werden kann, ist uns hinlänglich bekannt, das Aequivalentvolumen des Gases würde 1 sein. Durch die Verdopplung der Formel, Umwandlung in C_2H_2, würde das Aequivalentvolumen 2 werden, denn diese Formel entspricht 2 Vol. Gas. Soll das Aequivalentvolumen das normale, nämlich 4 sein, so muss das Gas die Formel: C_4H_4 erhalten und diese giebt man ihm auch jetzt allgemein. Sie entspricht der Formel: $\mathrm{\Theta}_2H_4$, welche 4 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Kohlenstoffdampf repräsentirt. Die 6 Vol. der beiden Gase geben, nach Obigem, 2 Vol. schweres Kohlenwasserstoffgas, welche das normale Aequivalentvolum sind, wenn $\mathrm{\Theta} = 1$ Vol., $H = 1$ Vol.

Die Formeln C_4H_4 und $\mathrm{\Theta}_2H_4$ für das Gas, ergeben sich auch aus der

und poröse Kugel, zweimal oder dreimal wiederholt, in eine concentrirte Zuckerlösung getaucht und in der Flamme der Glasbläserlampe ausgeglüht (vergleiche Seite 239 und 520).

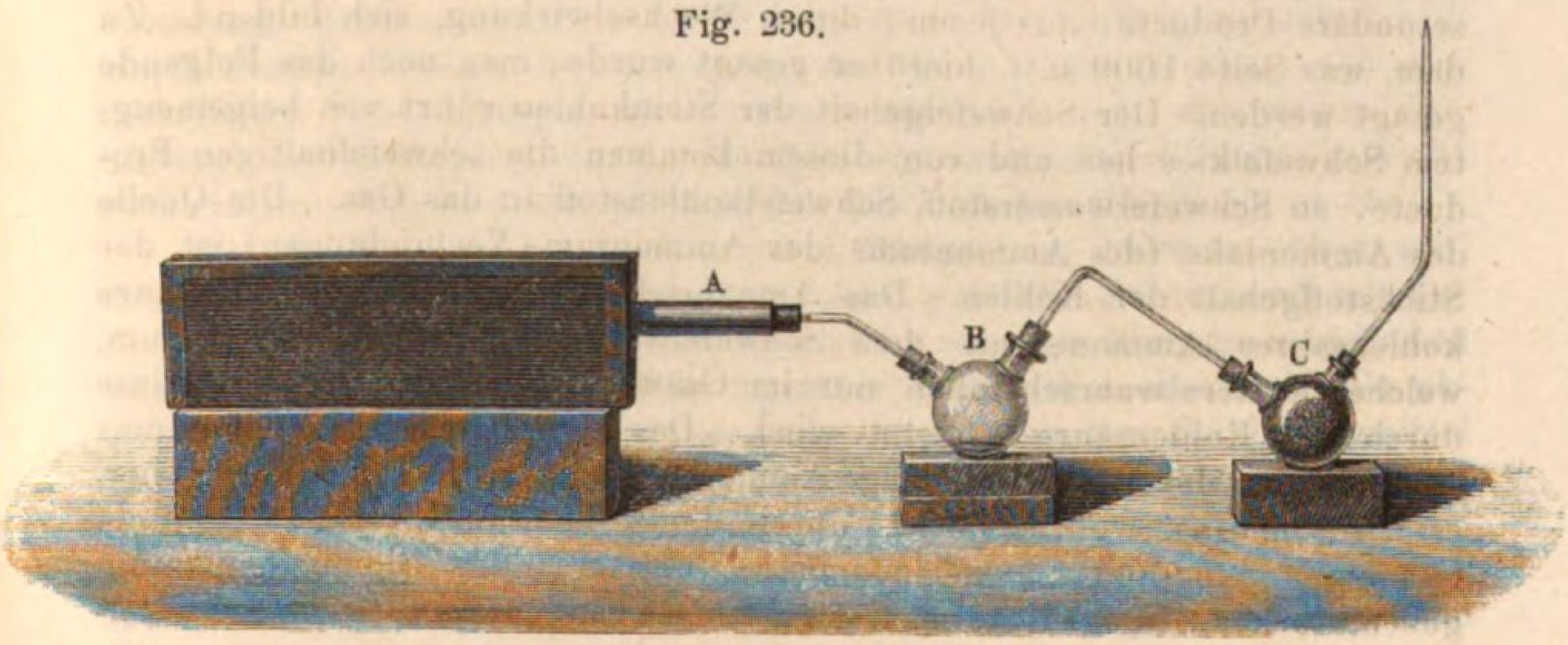
Entstehungsweise aus Alkohol: $C_4H_6O_2$ oder $\text{Ꞓ}_2H_6\Theta$ und folgen aus der Zusammensetzung einer Manchfaltigkeit von Zersetzungsproducten, Substitutionsproducten. Ueber die weitere Constitution des Gases sind die Ansichten getheilt, oder sie waren es doch. Liebig und Regnault nahmen das Gas für die Wasserstoffverbindung des Radicals: C_4H_3, das sie Acetyl oder Aldehydène nannten; Kolbe hat oder hatte dieselbe Ansicht, nennt das Radical Vinyl. Berzelius, welcher dem Gase die Formel: C_2H_2 gab, nannte es Elayl. Jetzt pflegt man es als ein selbstständiges Radical zu betrachten, das den Namen Aethylen erhalten hat. Die oben erwähnte Verbindung, welche es mit Chlor bildet, ist dann Aethylenchlorid: $(C_4H_4)Cl_2$. (siehe bei Chlorkohlenstoff).

Leuchtgas und Gasbeleuchtung. — Das Leuchtgas, das Gas, was zur Beleuchtung dient, gewöhnlich schlechthin Gas genannt, wird jetzt, mit seltenen Ausnahmen, aus Steinkohlen bereitet, ist ein Product der trocknen Destillation der Steinkohlen.

Wie die meisten organischen Substanzen geben auch die Steinkohlen bei der trocknen Destillation flüchtige Zersetzungs-Producte, welche theils durch Abkühlung zu Flüssigkeit sich verdichten, theils bei Abkühlung gasförmig bleiben. Aus den verdichtbaren Producten entstehen der Steinkohlentheer und das Theerwasser; die nicht verdichtbaren Producte bilden, neben dem Antheile der verdichtbaren, welcher in Folge unvollständiger Verdichtung ihnen beigemengt bleibt, das rohe Leuchtgas. Was bei der Destillation der Steinkohle zurückbleibt, ist die Kohle der Steinkohlen, sind die Cokes.

Mittelst des Fig. 236 abgebildeten Apparats kann die Destillation der Steinkohlen für unseren Zweck sehr gut veranschaulicht werden:

Fig. 236.



A ist ein eisernes, hinten geschlossenes Rohr, das mit Stückchen Steinkohle locker und nur zum Theil gefüllt ist. Das Rohr liegt in dem kastenförmigen Ofen. Mittelst Glasröhren und durchbohrter Körke sind die tubulirten Kugelvorlagen *B* und *C* mit dem Rohre in Verbindung gesetzt. Die Vorlage *B* ist leer, die Vorlage *C* enthält gelöschten Kalk, der durch zerschnittenes Moos aufgelockert ist, oder das Gemenge von Kalk und Glaubersalz (Seite 1040). In dem zweiten Tubulus von *C* ist eine Glasröhre befestigt, wie sie die Abbildung zeigt.

Man erhitzt das Rohr *A* allmälig von vorn nach hinten zu, durch umgelegte Kohlen. In der Vorlage *B*, die man durch auffliessendes Wasser noch mehr abkühlen kann, verdichten sich der Theer und das Theerwasser; das aus derselben abziehende Gas passirt durch das Kalkhydrat der zweiten Vorlage, strömt aus der Glasröhre aus und brennt, angezündet, mit leuchtender Flamme, wenn die Entwicklung nicht zu stürmisch erfolgt. Für welchen Zweck das Kalkhydrat vorhanden ist, wird sich unten ergeben.

Betrachten wir nun die Producte der Destillation näher. Der Steinkohlentheer, eine dunkle, ölige Flüssigkeit, enthält überwiegend Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzin, Naphtalin (Seite 1072). Das Theerwasser (Gaswasser) besteht wesentlich aus einer Lösung von verschiedenen Ammonium-Verbindungen, so kohlensaurem Ammon, Schwefelammonium, Cyanammonium, ist ammoniakalisch, wie man sagt. Das rohe Leuchtgas ist ein Gemenge von leichtem Kohlenwasserstoffgas, schwerem Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas, Stickstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und dem Dampfe von Wasser, Kohlenwasserstoffen, kohlensaurem Ammon, Schwefelkohlenstoff. Will man das Gas unverändert haben und auffangen, so lässt man in dem oben abgebildeten Apparate auch die zweite Kugelvorlage leer und befestigt in deren Tubulus ein passendes Gasleitungsrohr, durch welches das Gas über Wasser oder Quecksilber oder in einen kleinen Gasbehälter geführt wird.

Man erkennt, dass die Producte, welche aus Steinkohlen bei der trocknen Destillation erhalten werden, solche sind, welche im Allgemeinen von organischen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bestehenden Substanzen geliefert werden. Es sind theils die unmittelbar, durch neue Gruppirung der Elemente, entstehenden Producte, theils secundäre Producte, aus jenen, durch Wechselwirkung, sich bildend. Zu dem, was Seite 1009 u. f. hierüber gesagt wurde, mag noch das Folgende gesagt werden. Der Schwefelgehalt der Steinkohlen rührt von beigemengtem Schwefelkies her und von diesem kommen die schwefelhaltigen Producte, so Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff in das Gas. Die Quelle des Ammoniaks (des Ammoniums der Ammonium-Verbindungen) ist der Stickstoffgehalt der Kohlen. Das Ammoniak giebt mit der Kohlensäure kohlensaures Ammon, mit dem Schwefelwasserstoff Schwefelammonium, welches letztere wahrscheinlich nur im Gaswasser bestehen kann, im Gase durch die Kohlensäure zersetzt wird. Das Cyan des Cyanammoniums stammt von der Einwirkung des Ammoniaks auf die Kohle (Cokes) her, es wird im Gase wohl ebenfalls durch die Kohlensäure zersetzt, und da Cyanammonium und Schwefelammonium mit einander Rhodanammonium geben, so kann auch dies im Gaswasser vorhanden sein (siehe Schwefelkohlenstoff, Cyan und Rhodan).

Die Bestandtheile des rohen Leuchtgases zerfallen, für seinen Zweck, in brennbare und nicht brennbare. Zu den brennbaren gehören: die Kohlenwasserstoffe, das Wasserstoffgas, das Kohlenoxydgas, das Schwefelwasserstoffgas, der Schwefelkohlenstoffdampf, das Ammoniak (die Ammonium-Verbindungen). Zu den nicht brennbaren gehören: der Wasserdampf, das Kohlensäuregas, das Stickstoffgas. Dass die letzteren für die Verwendung des Gases als Leuchtmaterial schädlich sind, liegt auf der Hand; sie verdünnen die brennbaren Gase, entziehen der Flamme Wärme, erniedrigen

also deren Temperatur und schwächen aus beiden Ursachen die Leuchtkraft. Ueberdies entsteht aus dem Wasserdampfe, bei Winterkälte, Wasser oder Eis in den Leitungsröhren, wodurch diese verstopft werden. Aber auch von den brennbaren Bestandtheilen sind mehrere sehr nachtheilig. Schwefelwasserstoffhaltiges Gas verbreitet, wenn es unverbrannt ausströmt, wie bei dem Anzünden, den widrigen Geruch des Schwefelwasserstoffs und macht Metalle, namentlich Silber, anlaufen; beim Verbrennen liefert es schweflige Säure, die nicht weniger belästigt. Auch der Schwefelkohlenstoffdampf giebt beim Verbrennen schweflige Säure. Ammoniak verbrennt unter Bildung von Untersalpetersäure. Brauchbares Leuchtgas darf bei der Verbrennung nur geruchlose Verbrennungsproducte, nur Kohlensäuregas und Wasserdampf liefern, darf also nur Kohlenwasserstoffe, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas enthalten. Das rohe Gas muss also gereinigt, muss von den schädlichen Bestandtheilen befreit werden.

Die Leuchtkraft der Bestandtheile des Gases, welche nach der Entfernung der schädlichen Gase und Dämpfe zurückbleiben, ist ausserordentlich verschieden. Wasserstoffgas brennt, wie wir wissen, mit kaum leuchtender Flamme, leichtes Kohlenwasserstoffgas mit einer Flamme, die nicht mehr leuchtet, als die Flamme einer Spirituslampe, Kohlenoxydgas verbrennt mit hellblauer, wenig leuchtender Flamme. Nur das schwere Kohlenwasserstoffgas und der Dampf der in dem Gase vorhandenen noch kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, z. B. der Benzindampf, Naphtalindampf (der sogenannte Theerdampf) verbrennen mit leuchtender Flamme, und von diesen allein ist also die Leuchtkraft des Gases abhängig. Leider darf von dem die Leuchtkraft des Gases so sehr erhöhenden Theerdampfe nur wenig in dem Gase vorhanden sein. Man erinnere sich, dass dieser Dampf durch Abkühlung zu Flüssigkeit verdichtet wird, ja selbst erstarrt, er bringt also den, oben für Wasserdampf erwähnten Nachtheil hervor, er giebt Veranlassung, dass, namentlich bei Winterkälte, die Gasleitungsröhren verstopft werden. Neben der Reinigung des Gases von den oben erwähnten schädlichen Beimengungen ist es daher durchaus auch erforderlich, für hinlängliche Entfernung des zu flüssigen oder starren Kohlenwasserstoffen verdichtbaren Kohlenwasserstoffdampfes, des Theerdampfes, Sorge zu tragen.

Um das Gas von den verdichtbaren Dämpfen zu befreien, lässt man dasselbe sogenannte Condensatoren passiren, gekühlte Röhren und mit Cokesstücken gefüllte Cylinder; zur Befreiung von den übrigen schädlichen Bestandtheilen dienen chemische Agentien, welche diese Bestandtheile absorbiren, zurückhalten. Die Anwendung der chemischen Reinigungsmittel geschieht auf die Weise, dass das Gas durch sie hindurchgeht, ohne nöthig zu haben, einen Druck zu überwinden. Das Gas wird also nicht durch Lösungen der Reinigungsmittel geleitet, sondern die Reinigungsmittel werden trocken, oder mässig befeuchtet, so auf Horden ausgebreitet, dass eine poröse Schicht entsteht, welche das Gas ohne Druck zu durchdringen vermag, oder man lässt das Gas Cylinder passiren, welche mit Cokesstücken gefüllt sind, die man durch auffliessende Lösung der Reinigungsmittel befeuchtet. Das gereinigte Gas tritt schliesslich in den Gasbehälter, Gasometer, aus welchem es durch Röhren nach den Orten seiner Verwendung hingeführt wird.

Ehe ich von den chemischen Reinigungsmitteln speciell rede, scheint es mir zweckmässig, die wesentliche Einrichtung einer Gasanstalt durch

Fig. 237 zu veranschaulichen, aus welcher sich namentlich auch die Art und Weise ergiebt, wie die Reinigungsmittel zur Verwendung kommen.

C C sind die sogenannten Retorten, in denen die Destillation der Steinkohlen ausgeführt wird, die Gasretorten. Sie waren früher von Gusseisen, cylindrisch oder oval, jetzt sind sie meistens von feuerfestem Thon, soweit sie von Feuer umspült werden, und ihr Querschnitt hat die Form: ⌓. Sie liegen zu mehreren, am häufigsten zu 5 oder 7, über einer gemeinschaftlichen Feuerung, werden glühend mit den Steinkohlen beschickt und dann verschlossen.

Von jeder Retorte steigt eine eiserne Röhre *T* empor, welche die flüchtigen Destillationsproducte zunächst in das über der ganzen Reihe der Oefen liegende weite Rohr *B* leitet. In diesem verdichtet sich Theer, welcher durch eine am Ende des Rohrs vorhandene, durch Theer abgesperrte Röhre abfliesst, sobald er eine gewisse Höhe erreicht hat.

Was in *B* nicht verdichtet wird, gelangt durch das Abzugsrohr in den Röhren-Condensator *D*. Wie aus der Abbildung ersichtlich, zwingen die durch Flüssigkeit abgesperrten Scheidewände in dem Kasten *E*, über welchem die Röhren stehen, das Gas, durch das ganze Röhrensystem zu gehen. Die Röhren stehen im Freien, werden im Winter durch die kalte Luft gekühlt, im Sommer hier und da wohl durch auffliessendes kaltes Wasser; indess braucht in letzterer Jahreszeit die Abkühlung nicht so stark zu sein, als in ersterer. Der in den Röhren aus dem Theerdampfe sich verdichtende Theer (er enthält, begreiflich, flüchtigere Verbindungen, als der vorher in *B* sich verdichtende) und das aus dem Wasserdampfe sich verdichtende Wasser, fliessen aus den Röhren in den Kasten *E*. Die gebogene Abflussröhre *H* sorgt dafür, dass die Flüssigkeit hier eine gewisse Höhe nicht übersteigt. Das verdichtete Wasser ist keineswegs reines Wasser, sondern da in dem Gase Substanzen vorhanden sind, welche von Wasser gelöst werden, oder welche zu darin löslichen Verbindungen zusammentreten, so lösen sich diese, wenigstens zum Theil, in dem Wasser, es entsteht das oben erwähnte Gaswasser oder Theerwasser, welches kohlensaures Ammon, Cyanammonium, Schwefelammonium enthält. Durch Vermittlung des kohlensauren Ammons und des Schwefelammoniums gehen auch Theerbestandtheile in das Gaswasser, es ist von diesen gelb oder bräunlich gefärbt.

Aus dem Röhren-Condensator tritt das Gas, durch *K*, in den Cokes-Condensator *O O*, von dessen Scheidewand das Gas genöthigt wird, erst von oben nach unten, dann von unten nach oben über die Cokesstücke zu gehen. Aus Röhren, welche gasdicht oben in den Condensator eintreten und in eine Art Brause enden, werden die Cokes fortwährend mit kaltem Wasser überrieselt. Das Wasser nimmt aus dem Gase wiederum Ammonium-Verbindungen weg (Ammoniak, wie man sagt), es wird ammoniakalisch und zugleich wird auch noch Theer verdichtet. Durch eine, der Röhre *H* gleichende oder ähnliche Röhre fliesst das Verdichtete aus dem Condensator fortwährend ab. Da das Gaswasser, was in dem Condensator entsteht, nur schwach ammoniakalisch ist, so wird es in manchen Anstalten wiederholt zum Ueberrieseln der Cokes benutzt, um es anzureichern. Wendet man anstatt des Wassers schwefelsäurehaltiges Wasser an, so entsteht schwefelsaures Ammon und gelangt ins Gaswasser, indem aus dem kohlensauren Ammon Kohlensäure, aus dem Schwefelammo-

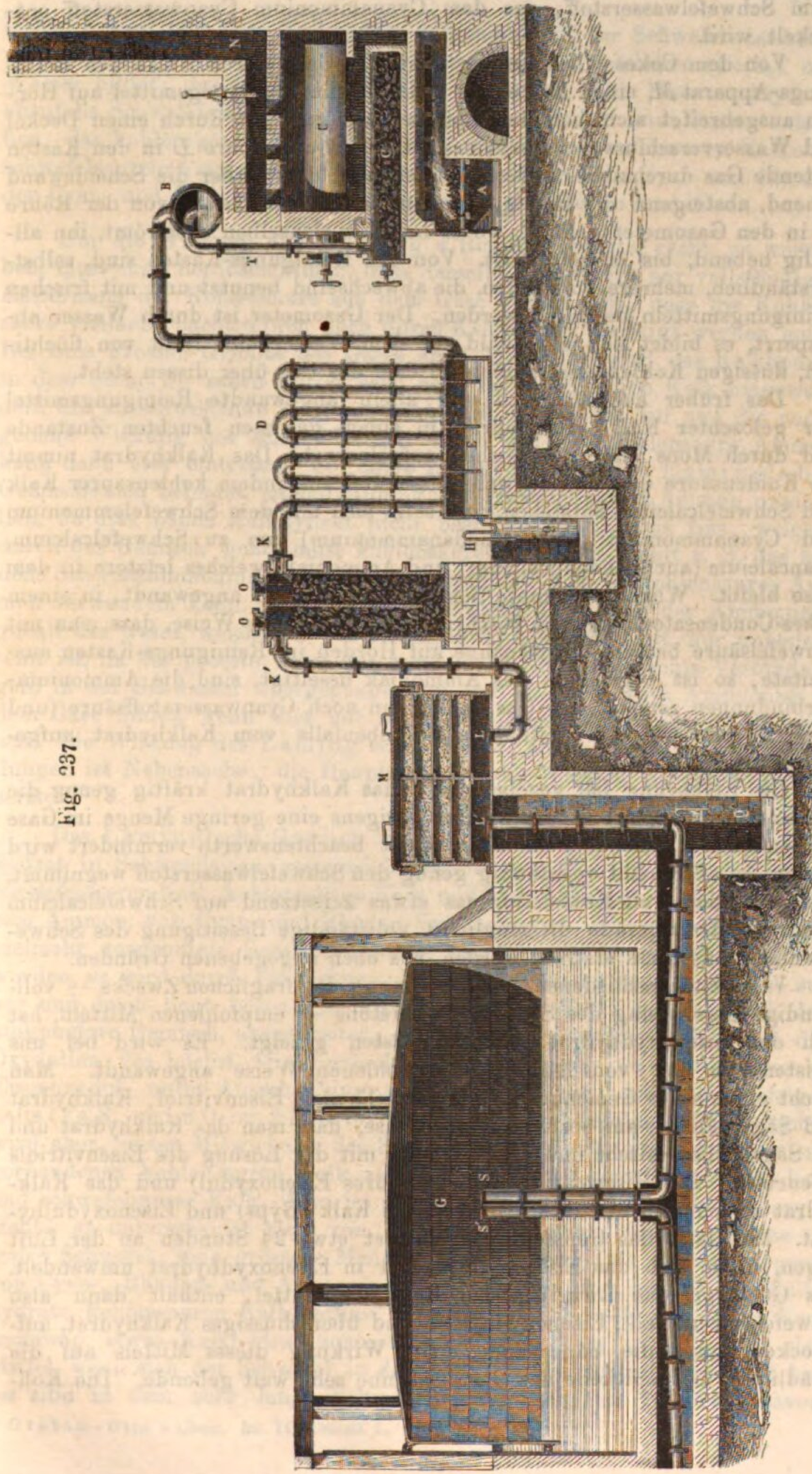


Fig. 237.

nium Schwefelwasserstoff, aus dem Cyanammonium Cyanwasserstoff entwickelt wird.

Von dem Cokes-Condensator geht das Gas, durch *K'*, in den Reinigungs-Apparat *M*, einen Kasten, in welchem die Reinigungsmittel auf Horden ausgebreitet sich befinden und welcher gasdicht durch einen Deckel und Wasserverschluss geschlossen ist. Das aus der Röhre *L* in den Kasten tretende Gas durchzieht, erst aufsteigend und dann, über die Scheidewand gehend, absteigend die Reinigungsmittel und wird hierauf von der Röhre *L'* in den Gasometer geführt, wo es bei *S* in denselben ausströmt, ihn allmälig hebend, bis er gefüllt ist. Von den Reinigungs-Kästen sind, selbstverständlich, mehrere vorhanden, die abwechselnd benutzt und mit frischen Reinigungsmitteln beschickt werden. Der Gasometer ist durch Wasser abgesperrt, es bildet sich aber bald auf dem Wasser eine Haut von flüchtigen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, so dass das Gas über diesen steht.

Das früher ausschliesslich und allein angewandte Reinigungsmittel war gelöschter Kalk, Kalkhydrat, in einem gewissen feuchten Zustande und durch Moos oder dergleichen aufgelockert. Das Kalkhydrat nimmt die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff auf, indem kohlensaurer Kalk und Schwefelcalcium entstehen, und setzt sich mit dem Schwefelammonium und Cyanammonium (auch Rhodanammonium) um zu Schwefelcalcium, Cyancalcium (auch Rhodancalcium) und Ammoniak, welches letztere in dem Gase bleibt. Wurde verdünnte Schwefelsäure vorher angewandt, in einem Cokes-Condensator, wie oben beschrieben, oder auf die Weise, dass man mit Schwefelsäure benetzte Sägespähne auf Horden im Reinigungs-Kasten ausbreitete, so ist begreiflich das Ammoniak beseitigt, sind die Ammonium-Verbindungen zersetzt, das Gas kann dann noch Cyanwasserstoffsäure (und Rhodanwasserstoffsäure) enthalten, die ebenfalls vom Kalkhydrat aufgenommen werden.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Kalkhydrat kräftig genug die Kohlensäure absorbirt — von welcher übrigens eine geringe Menge im Gase bleiben kann, ohne dass die Leuchtkraft beachtenswerth vermindert wird — dass es aber nicht vollständig genug den Schwefelwasserstoff wegnimmt, wahrscheinlich weil Kohlensäuregas etwas zersetzend auf Schwefelcalcium einwirkt. Aber gerade die möglichst vollständige Beseitigung des Schwefelwasserstoffs muss erstrebt werden, aus oben angegebenen Gründen.

Von den verschiedenen, zur Erwähnung des fraglichen Zwecks — vollständige Beseitigung des Schwefelwasserstoffs — empfohlenen Mitteln, hat sich das Eisenoxydhydrat am geeignetsten gezeigt. Es wird bei uns meistens in der von Laming empfohlenen Weise angewandt. Man macht ein inniges Gemenge aus gleichen Theilen Eisenvitriol, Kalkhydrat und Sägespähnen, am besten auf die Weise, dass man das Kalkhydrat und die Sägespähne mischt und die Mischung mit der Lösung des Eisenvitriols anfeuchtet. Der Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) und das Kalkhydrat setzen sich um zu schwefelsaurem Kalk (Gyps) und Eisenoxydulhydrat. Man lässt das Gemenge ausgebreitet etwa 24 Stunden an der Luft liegen, damit sich das Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat umwandelt. Das Gemenge, das Laming'sche Reinigungsmittel, enthält dann also schwefelsauren Kalk, Eisenoxydhydrat und überschüssiges Kalkhydrat, aufgelockert durch die Sägespähne. Die Wirkung dieses Mittels auf die schädlichen Bestandtheile des Gases ist eine sehr weit gehende. Die Koh-

lensäure wird von dem Kalkhydrat aufgenommen, der Schwefelwasserstoff von dem Eisenoxydhydrat, das mit demselben Schwefeleisen (Fe_2S_3) und Wasser bildet; das Schwefelammonium giebt mit dem Eisenoxydhydrate ebenfalls Schwefeleisen, indem gleichzeitig Ammoniak und Wasser entstehen; das kohlensaure Ammon setzt sich mit dem schwefelsauren Kalke zu schwefelsaurem Ammon und kohlensaurem Kalk um; das Cyan und Rhodan der Cyan- und Rhodan-Verbindungen treten an Calcium und Eisen.

Um die Wirkung von Laming's Reinigungsmittel recht zu verstehen, muss man berücksichtigen, dass dasselbe keineswegs zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure aus dem Gase dienen soll, dass die Kohlensäure vielmehr nachträglich noch durch Kalkhydrat beseitigt werden muss. Bei dem grossen Gehalte des Gases an Kohlensäure wird das Kalkhydrat in dem Laming'schen Mittel sehr bald in kohlensauren Kalk umgewandelt, die entschwefelnde Wirkung hört dann aber nicht auf und die angegebene Wirkung des schwefelsauren Kalks auf das kohlensaure Ammon kann dann erst eintreten. So lange Kalkhydrat in dem Laming'schen Gemische sich befindet, ist die Bildung von schwefelsaurem Ammon unmöglich, da dies neben Kalkhydrat nicht bestehen kann. Das Gas, welches durch das Gemisch geht, muss kohlensäurehaltig sein, damit z. B. das aus dem Schwefelammonium entstandene Ammoniak sich in kohlensaures Ammon verwandeln kann. Man vergesse übrigens nicht, dass der Ammoniakgehalt des Gases, welches in die Reinigungs-Apparate tritt, nur unbedeutend ist, da der grösste Theil des Ammoniaks (der Ammonium-Verbindungen) in das Gaswasser übergegangen ist, und dass sich kein Ammoniak in dem Gase findet, wenn dies mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt war. Die Wirkung des Laming'schen Mittels auf die Ammonium-Verbindungen ist Nebensache, die Hauptsache ist die Wirkung auf Schwefelwasserstoff.

Das Laming'sche Gemisch hat ausgedient, so bald alles Eisenoxydhydrat in Schwefeleisen verwandelt ist; es enthält dann, neben diesem, schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk und kleine Mengen von schwefelsaurem Ammon, von Cyan- und Rhodan-Verbindungen. Das ausgediente oder vielmehr ausgenutzte Gemisch braucht nun aber nicht weggeworfen zu werden, es wird durch Einwirkung der Luft wieder so brauchbar, wie zuvor und darin liegt besonders mit sein Werth. Setzt man nämlich das ausgenutzte Gemisch, ausgebreitet, der Luft aus, so erfolgt sehr rasch die Oxydation des höchst fein zertheilten Schwefeleisens zu schwefelsaurem Eisenoxydul, unter Ausscheidung von einem Drittheil seines Schwefelgehalts (Fe_2S_3 und $8\,O = 2\,FeO, SO_3$ und S). Das schwefelsaure Eisenoxydul wird aber, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, sogleich von dem vorhandenen kohlensauren Kalk zersetzt, es bilden sich Eisenoxydhydrat und schwefelsaurer Kalk. Nun ist das Laming'sche Mittel wieder hergestellt; es unterscheidet sich von der ursprünglichen Mischung, dass es freien Schwefel, eine grössere Menge schwefelsauren Kalk, kleine Mengen von Cyan-, Rhodan- und Ammonium-Verbindungen und, anstatt des Kalkhydrats, kohlensauren Kalk enthält. Man pflegt ihm wohl vor seiner Verwendung etwas Kalkhydrat zuzusetzen. Unbrauchbar wird endlich das Mittel, wenn sich der Schwefel in demselben zu bedeutend angehäuft hat (es sind in dem sehr lange gebrauchten Gemische bis 70 Proc. davon

gefunden worden), und wenn sich in demselben soviel Theer verdichtet hat, dass es davon schmierig wird.

Anstatt des Eisenvitriols sind auch Eisenchlorür und Manganchlorür (der Rückstand von der Chlorentwicklung) angewandt worden, natürlich mit Kalkhydrat. In England wird, nach Hill's Vorschlage, häufig ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Kalkhydrat benutzt. Hat sich in letzterem Gemenge der Schwefel zu sehr angehäuft, so verbrennt man den Schwefel zu schwefliger Säure, für die Bereitung von Schwefelsäure (Seite 552). Auch das ausgediente Laming'sche Mittel kann begreiflich so verwerthet werden. In Berlin hat man sehr gute Resultate mit natürlichem Eisenoxydhydrat (Rasenerz) erhalten; es wirkt anfangs weniger kräftig, als nach öfterem Gebrauche, weil das aus dem Schwefeleisen entstehende Eisenoxydhydrat feiner zertheilt ist, als das ursprüngliche, das natürliche [1]).

Bleiverbindungen sind ebenfalls zum Entschwefeln empfohlen worden, so schwefelsaures Bleioxyd und eine Lösung von Bleiglätte in Natronlauge, mit welcher Sägespähne getränkt werden [2]).

In welcher Reihenfolge man in den Gasanstalten die verschiedenen reinigenden Operationen auf einander folgen lässt und welche man überhaupt für nothwendig hält, darin findet keine Uebereinstimmung statt. Empfehlenswerth ist die folgende Reihenfolge: 1) Condensator, 2) verdünnte Schwefelsäure im Cokescylinder, 3) Waschen mit Wasser im Cokescylinder, 4) Laming's Mittel, 5) Kalkhydrat [3]).

Es ist oben der Schwefelkohlenstoff als Bestandtheil, und zwar als ein schädlicher, des Steinkohlengases aufgeführt worden und bei keinem Reinigungsmittel wurde gesagt, dass es diesen wegnehme. So ist es auch; es fehlt bis jetzt noch an einem praktisch brauchbaren Mittel, denselben zu entfernen; er ist die Ursache, dass beim Verbrennen des Gases eine kleine Menge schwefliger Säure entsteht.

Die Ausbeute an Gas und die Zusammensetzung des Gases, sowohl des rohen, ungereinigten, als auch des gereinigten, sind nach der Beschaffenheit der Kohlen und nach der Art und Weise, wie die Destillation ausgeführt wird, sehr verschieden. Kohlenstoffreiche, wasserstoffarme, anthracitartige Kohlen, können nur wenig Gas liefern, sind also zur Gasgewinnung ungeeignet. Sauerstoffreiche, relativ wasserstoffarme Kohlen, geben ein an Kohlensäuregas reiches, an schwerem Kohlenwasserstoffgas armes, also nach der Reinigung nicht sehr leuchtendes Gas. Die zur Gasfabrikation brauchbarsten Kohlen sind die relativ wasserstoffreichen und sauerstoffarmen Kohlen, im Allgemeinen die Kohlen, welche beim Erhitzen erweichen (backende Kohlen). Dass grösserer Gehalt der Kohlen an Schwefelkies, den Gehalt des Gases an schwefelhaltigen Producten steigert, liegt auf der Hand.

Soll die Ausbeute an Gas in Zahlen angegeben werden, so wird man sagen dürfen, dass die zur Gasbereitung tauglichen Kohlen in der Praxis von 100 Pfunden 400 bis 500 englische Cubikfuss Gas liefern und 60 Pfd. Cokes hinterlassen. Nur die Cannelkohlen geben eine grössere Ausbeute, eben so die sogenannte Bogheadkohle, welche aber, streng genommen,

[1]) Knapp's Technologie. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXIV, S. 322. — [3]) Polyt. Centralbl. 1860, S. 1201. Sehr interessante Abhandlung.

keine Steinkohle ist, sondern ein von bituminöser, von sehr fetter Kohle durchdrungener Schiefer, daher richtiger Bogheadschiefer genannt wird.

Wie verschieden die Zusammensetzung des Kohlengases ist, ergiebt sich aus den folgenden Analysen, in denen die nach der Reinigung zurückgebliebenen kleinen Mengen von Kohlensäuregas und Stickstoffgas nicht aufgeführt sind.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,8	13,0	9,7	3,5	7,2	24,5
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	42,0	51,2	41,4	35,2	38,4	58,4
Wasserstoffgas	36,0	25,8	33,3	51,8	44,0	10,5
Kohlenoxydgas	10,0	7,8	15,6	8,9	5,7	6,5

1. Gas aus Wigan-Cannelkohle, 2. 3. 4. aus Newcastel-Kohle (Frankland), 5. Gas in Heidelberg (Landolt), 6. Gas aus Bogheadkohle (Frankland).

Es mag bemerkt werden, dass man mit den Worten „schwere Kohlenwasserstoffe“ das schwere Kohlenwasserstoffgas und die dampfförmigen, noch dichteren Kohlenwasserstoffe umfasst, also die Gase, denen das Gas die Leuchtkraft verdankt. Je grösser der Gehalt an diesen Kohlenwasserstoffen, desto grösser ist das specifische Gewicht des Gases; es beträgt etwa von 0,4 bis 0,7. Man ermittelt wohl das specifische Gewicht, um die relative Güte, den relativen Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen zu erfahren. Direct lässt sich die Menge der schweren Kohlenwasserstoffe auf die Weise bestimmen, dass man in ein gemessenes Volumen Gas eine mit rauchender Schwefelsäure getränkte Kugel bringt, von welcher diese Kohlenwasserstoffe absorbirt werden (Seite 1081). Chlor und Jod, die ebenfalls absorbirend wirken, sind weniger bequem.

Die Zusammensetzung des Gases ändert sich im Verlaufe der Destillation sehr bedeutend, weil die Temperatur fortwährend steigt und es nicht möglich ist, die ganze Füllung einer Retorte sogleich auf die geeignetste Temperatur zu bringen. Ich erinnere an das, was Seite 1010 gesagt wurde, wo von dem Processe der trocknen Destillation im Allgemeinen die Rede war. Zu Anfang der Destillation, wenn die Temperatur der Füllung noch relativ niedrig ist, treten viel Theer und wässrige Flüssigkeit auf, dann resultirt Gas, welches reich ist an schwerem Kohlenwasserstoffgase. So wie sich die Temperatur der Retorte hinreichend erhöht hat, wird das schwere Kohlenwasserstoffgas zerlegt in Kohle (Retortenkohle, Seite 1012) und leichtes Kohlenwasserstoffgas; in noch höherer Temperatur zerfällt das leichte Kohlenwasserstoffgas in Kohle und Wasserstoffgas. Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas sind auch Producte der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle (Cokes) und ersteres entsteht bekanntlich beim Zusammentreffen von Kohlensäure mit Kohle. Man denke daran, dass das Innere der Füllung noch Wasserdampf und Kohlensäuregas liefert, wenn an der Wand der Retorte die Füllung schon in glühende Cokes verwandelt ist. Die sich ändernde Zusammensetzung des Gases im Laufe der Destillation giebt sich durch fortschreitende Verminderung des specifischen Gewichts zu erkennen. Von den Versuchen, welche Erdmann hierüber hat anstellen lassen, mag der folgende hier eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Specifisches Gewicht:	0,62	0,57	0,41	0,37	0,34	0,26

Die Zahlen bedeuten die Stunden der Destillation; das Material war Newcastle-Kohle mit Zusatz von Bogheadkohle.

Da die Kohlen in den ersten 4 bis 5 Stunden bei weitem die grösste Menge des Gases ausgeben und das später kommende Gas eine sehr geringe Leuchtkraft besitzt, so wird die Destillation in den Gasanstalten nur 4, höchstens 5 Stunden fortgesetzt. Das Auftreten von verdichtbaren Kohlenwasserstoffen, von Theer, beim Beginn der Destillation ist ein Uebelstand, der noch nicht hat beseitigt werden können, den man aber möglichst zu vermeiden trachten muss. Man giebt den Retorten eine Form, welche rasches Erhitzen der Kohlen zulässt, mässigt das Quantum der Kohlen und beschickt die Retorten in stark glühendem Zustande. Es würde sehr zweckmässig sein, die im ersten Stadium der Destillation aus einer Retorte entweichenden Dämpfe durch eine zweite Retorte zu leiten, welche sich im letzten Stadium der Destillation befindet, oder durch besondere glühende Röhren (siehe unten).

Das Gas, was sich im Gasometer ansammelt und aus diesem nach dem Orte des Verbrauchs geleitet wird, ist begreiflich das aus den verschiedenen Stadien der Destillation stammende, gemischte Gas. Es wird zur Beleuchtung jetzt fast ausschliesslich mittelst zwei verschiedener Arten von Brennern verbrannt, mittelst der sogenannten Fischschwanzbrenner (Manchesterbrenner) und der Argand'schen Brenner. Die Flamme, welche die ersteren geben, zeigt Fig. 238. Sie entsteht auf die Weise, dass das Gas aus zwei geneigten runden Canälen (Fig. 239) ausströmt; die beiden einfachen, gegeneinander stossenden Gasstrahlen platten sich dann aus. Diese Brenner haben die früher gebräuchlichen, eine ganz ähnliche Flamme gebenden Schnittbrenner oder Schlitzbrenner, bei denen das Gas aus einer Schlitze in dem Kopfe des Brenners ausströmt (Fig. 240), ganz verdrängt, wenigstens bei uns. Durch die Weite der Bohrlöcher wird begreiflich die Grösse der Flamme bestimmt; die Anzahl der Cubikfusse Gas, welche sie in der Stunde verbrauchen, ist durch Ringe an denselben angedeutet. Das Material zu diesen Brennern ist Eisen. Die Flamme der Argand'schen Brenner, welche eines Zugglases bedürfen, ist ein hohler runder Cylinder, und entsteht dadurch, dass das Gas aus einem Kreise von Oeffnungen ausströmt, die so nahe aneinander stehen, dass die einzelnen Strahlen zusammenfliessen (Fig. 241 und 242). Das beste Material zu diesen Brennern ist Porzellan. Die Flamme des einfachen Gasstrahls, des aus einem einzigen runden Canale ausströmenden Gases, dient nicht zur Beleuchtung, wird nur zum Anzünden von Fidibus, Cigarren und

Fig. 238.



Fig. 239.

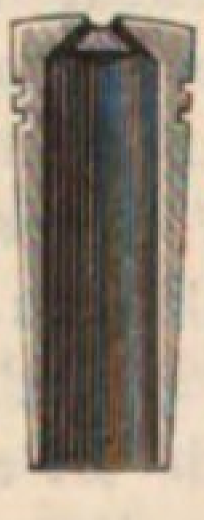


Fig. 240.



zum Siegeln benutzt [1]). Die Leuchtkraft der Gasflammen wird mit der Leuchtkraft von Wachskerzen verglichen und danach angegeben. Die Gasanstalten garantiren den Gasconsumenten eine bestimmte Leuchtkraft (Lichtstärke) von einem bestimmten Volumen Gas. In Braunschweig muss z. B. die Flamme eines Fischschwanzbrenners, der in der Stunde 4 Cubikfuss Gas verbraucht, mindestens das Licht von 18 Wachskerzen, 6 Stück auf das Pfund, geben [2]). Die Steinkohlen, welche man in der hiesigen Gasanstalt verwendet, geben ein Gas von solcher Leuchtkraft nicht; das Gas erhält deshalb einen Zusatz von Gas aus Bogheadkohle (einzelne Retorten werden mit dieser beschickt), welche wie auf Seite 1091 zu ersehen ist, ein an schweren Kohlenwasserstoffen sehr reiches Gas liefert und deshalb jetzt sehr allgemein für den Zweck benutzt wird. Anstatt der Bogheadkohle dient neuerlichst Lesmahagokohle.

Fig. 241.

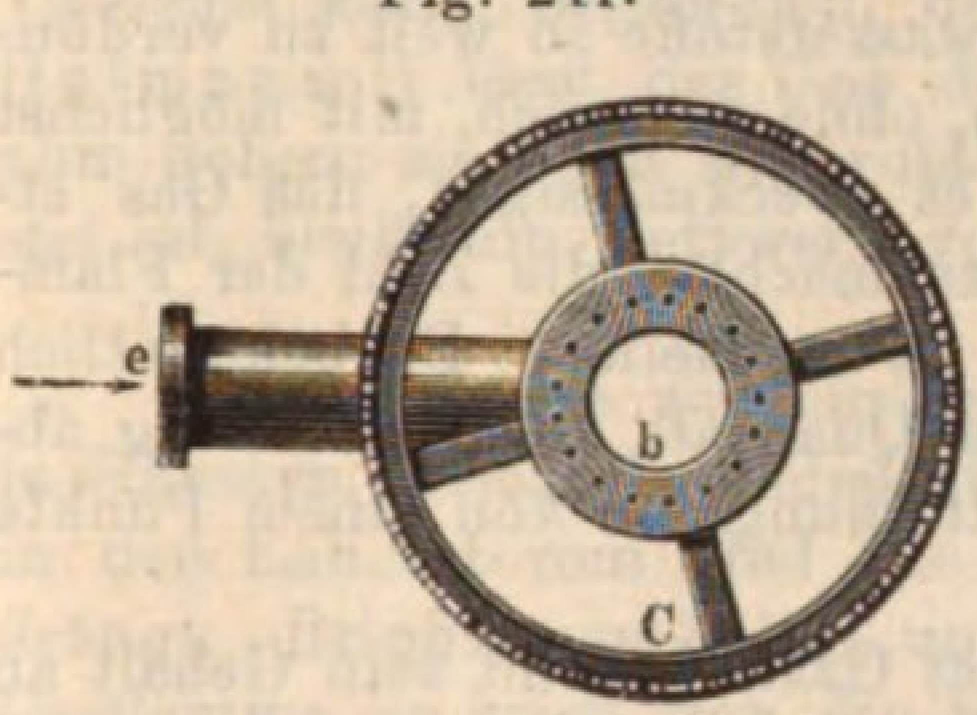
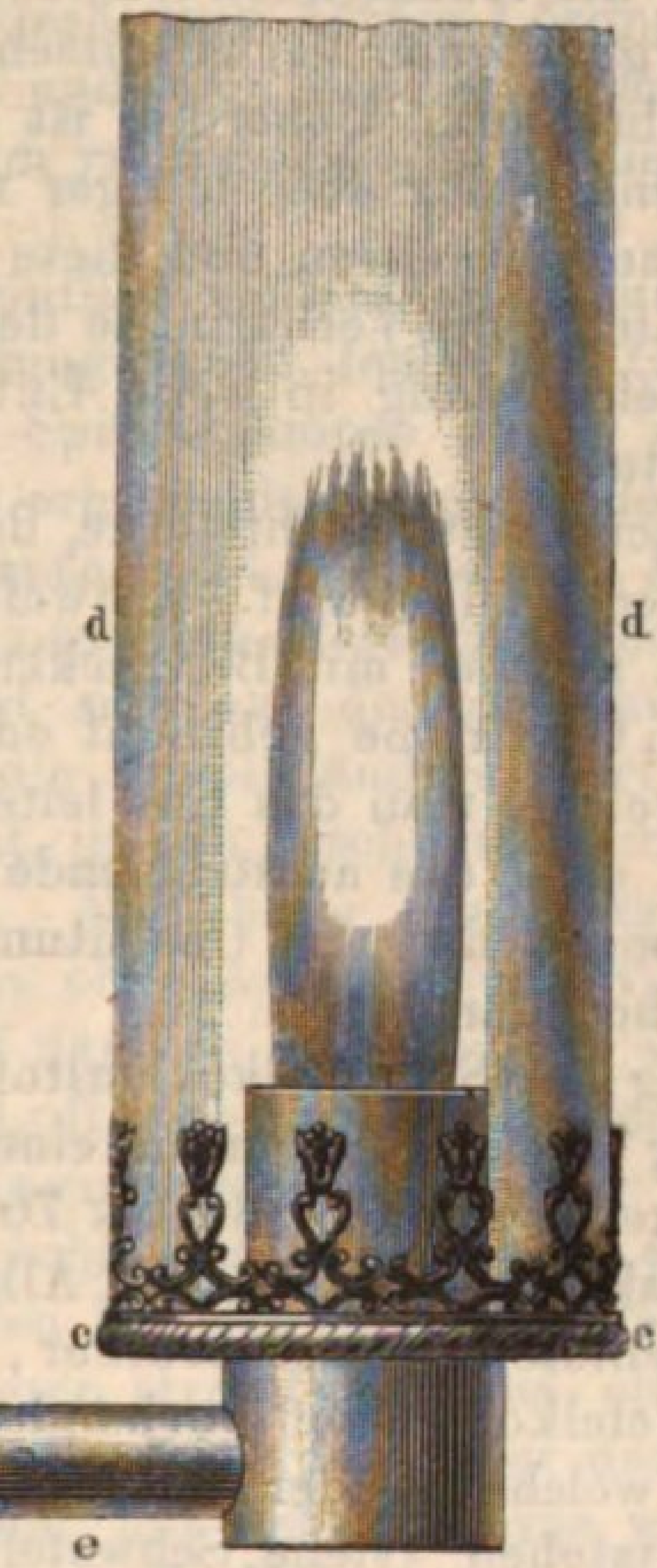


Fig. 242.



Man glaube nicht, dass sich das Gas durch gesteigerten Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen fortwährend verbessere; die Flammen ohne Zugglas erlauben nicht die Erhöhung des Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen über einen gewissen Betrag; die Flammen büssen sonst an Weisse ein, werden gelblich oder röthlich, und fangen endlich an zu russen. Ein Steinkohlengas, welches 10 bis 12 Procent schwere Kohlenwasserstoffe enthält, ist für seine Verwendung schon ein daran reiches zu nennen. Wollte man reicheres Gas verbrennen, so wären Flammen ohne Zugglas nicht mehr anwendbar, so könnten nur Argand'sche

[1]) Bekannt sind die kleinen Figuren, welche den einfachen Brenner als Cigarre im Munde haben.

[2]) Hinsichtlich der Bestimmung der Lichtstärke (Photometrie) und des mechanischen Theils der Gasbereitung, z. B. der Gasmesser (Gasuhren), Regulatoren, Exhaustoren u. s. w. muss ich auf die technologischen Werke von Bolley u. Knapp verweisen; ein Lehrbuch der Chemie kann sich wesentlich nur mit dem chemischen Theile der Gasbereitung befassen.

Brenner benutzt werden. Der Gehalt des Steinkohlengases an nicht leuchtenden Gasen, so an leichtem Kohlenwasserstoffgas und Wasserstoffgas, ist deshalb keineswegs unnützer Ballast zu nennen, er ist vielmehr durchaus nothwendig, um die leuchtenden Kohlenwasserstoffe so weit zu verdünnen, dass sie, unter gegebenen Verhältnissen, ohne zu russen, mit möglichst weisser Flamme verbrennen. Ueberdies ist es zweckmässiger, das Gas etwas weniger leuchtend, dafür aber billiger zu machen, die Zahl der Flammen, wenn nöthig, zu vermehren und diese zu vertheilen. Da bekanntlich die Intensität des Lichts im Verhältnisse des Quadrats der Entfernung abnimmt, so ist die Beleuchtung in weite Entfernung hin von einem Punkte aus, die kostspieligste [1]).

Neben der Leuchtkraft, Lichtstärke, des Gases kommt sein Gehalt an Schwefelverbindungen in Betracht. Schwefelwasserstoffgas wird daran erkannt, dass Papier, welches mit Bleizuckerlösung, am besten alkalischer, getränkt ist, in dem Gasstrome gebräunt oder geschwärzt wird, ebenso die Lösung selbst, in welche man das Gas leitet. Man erinnere sich bei dem letzteren Versuche, dass das ausströmende Gas nur einen geringen Druck zu überwinden vermag, dass die Gasleitungsröhre nur sehr wenig tief in die Lösung eintauchen darf.

Zur Erkennung des Schwefelkohlenstoffs sind mehrere Wege empfohlen. Nach Herzog [2]) mischt man in einem Reagensgläschen 5 Tropfen gesättigter Bleizuckerlösung und 60 bis 70 Tropfen einer gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol und leitet das Gas durch dies Gemisch. Es entsteht ein gelbrother, auch wohl bräunlicher Niederschlag, wenn Schwefelkohlenstoff vorhanden. Die Reaction rührt von den Verbindungen her, welche bei der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entstehen (siehe Schwefelkohlenstoff). Enthält das Gas Kohlensäure, so mischt sich dem Niederschlage weisses kohlensaures Bleioxyd bei, er wird dadurch heller. Ist das Gas nicht frei von Schwefelwasserstoff, so scheidet sich, begreiflich, schwarzes Schwefelblei aus; dies Gas muss daher zuvor entfernt werden, am besten auf die Weise, dass man es durch eine Röhre gehen lässt, welche Baumwolle oder Asbest enthält, die mit Bleizuckerlösung getränkt sind. — Vogel [3]) leitet das Gas durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat; es entsteht bei Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff, xanthogensaures Kali (siehe Schwefelkohlenstoff). Die Lösung giebt dann mit Kupferoxydsalzen einen zeisiggelben Niederschlag, der durch Zusetzen von Ammoniakflüssigkeit von dem gleichzeitig nieder-

[1]) Als die Stadt Braunschweig Gasbeleuchtung erhalten sollte, entschied man sich für das sogenannte Patentgas von Leprince, Kohlengas mit Harzgas. Man wollte mit engeren Leitungsröhren und mit weniger Strassenlaternen auskommen. Die Folge war, dass man auf der Strasse abwechselnd aus dem grellsten Lichte in fast vollkommene Dunkelheit kam und dass nur Wenige das kostspielige Gas haben wollten, denn die 1000 Cubikfuss kosteten anfangs acht, später sechs Thaler. Kohlenstoffreiches, stark leuchtendes Gas in kleineren Brennern zu verbrennen, um zu sparen, ist unzweckmässig, da kleinere Brenner stets weit weniger Licht geben, als dem Minderverbrauch an Gas entspricht; die Hitze ist nicht so gross, als in grossen Flammen, die Leuchtkraft deshalb geringer. Jetzt, nachdem weitere Röhren gelegt sind, bereitet man, wie oben angedeutet, Kohlengas mit Zusatz von Bogheadgas oder Lesmahagogas; die 1000 Cubikfuss des Gases kosten aber immer noch drei Thaler. — [2]) Chem. Centralblatt 1861, S. 1. — [3]) Ann. d. Chem u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 369.

gefallenen Kupferoxydhydrate befreit werden kann. Oder man mischt die eingedampfte Lösung zu einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und erhitzt zum Sieden, wo sich schwarzes Schwefelblei ausscheidet. Für diese Versuche muss, begreiflich, das Gas frei sein von Schwefelwasserstoff. — Hofmann [1]) lässt das Gas durch eine Aether-Lösung von Triäthylphosphin gehen; sie färbt sich roth und wenn der Aether im Gasstrome verdunstet ist, bleibt ein Netzwerk von rubinrothen Krystallen zurück.

Das Leuchtgas wird bekanntlich vielfach auch zum Erhitzen benutzt; in Häusern, welche Gasbeleuchtung haben, fehlen die Gaskocher selten und in den Laboratorien sind die Spirituslampen durch die Gaslampen verdrängt. Bringt man kalte, zu erhitzende Gegenstände in die gewöhnliche Gasflamme, so zeigt sich die Seite 1024 besprochene Erscheinung; der in der Flamme vorhandene, das Leuchten derselben bedingende Russ verbrennt nicht vollständig, lagert sich auf den zu erhitzenden Gegenstand ab. Abgesehen davon, dass die unvollständige Verbrennung des Gases Verlust an Wärme zur Folge hat, ist das Beschmutztwerden der zu erhitzenden Gegenstände unangenehm. Man kann nun aber auf sehr einfache Weise erreichen, dass das Gas ohne Ausscheidung von Russ, also nichtleuchtend verbrennt; man darf nämlich nur das Gas vor dem Verbrennen mit einer gewissen Quantität Luft sich mischen lassen. Wie dies Vermischen mit Luft in dem Bunsen'schen Gasbrenner (Gaslampe) erreicht wird, ist Seite 125 und 126 beschrieben und dort ist auch eine Abbildung der Brenner gegeben [2]). In den Haushaltungen findet man häufiger die Elsner'schen Kocher. Bei diesen strömt das Gas unter einem Drahtgewebe aus, vermischt sich mit Luft und brennt über dem Gewebe mit nicht leuchtender Flamme. Sie werden mit der Zeit eine wesentliche Verbesserung dadurch erfahren, dass man die Entfernung der Ausströmöffnungen von dem Drahtnetze stellbar macht. Dann lässt sich diese Entfernung so reguliren, dass für jede Stellung des Hahns, welcher den Gaszutritt regulirt, die eben erforderliche Menge Luft dem Gase sich beimischt. Je grösser die Entfernung des Drahtgewebes von den Ausströmöffnungen, desto mehr Luft mischt sich dem Gase bei, ehe es zur Verbrennung kommt.

Ueber die Materialien zur Gasbereitung, welche, ausser den Steinkohlen, angewandt oder versucht worden sind, kann schnell hinweggegangen werden; theils haben sie ihre Bedeutung verloren, seitdem die Steinkohlen zugänglicher geworden sind, theils konnten sie sich überhaupt nicht allgemeinen Eingang verschaffen. Braunkohlen, Torf, Holz, wie Steinkohlen destillirt, liefern Gas, aber das Gas ist sehr reich an Kohlensäure, erfordert daher eine sehr bedeutende Menge Kalk, um von dieser befreit zu werden. Man berücksichtige, dass diese Substanzen noch sauerstoffreicher sind, als die sauerstoffreichsten Steinkohlen (Seite 1090). Das von der Kohlensäure befreite Gas hat aber auch geringere Leuchtkraft, als das Steinkohlengas. Der Grund davon ist, dass die Destillation bei niederer Temperatur und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 295.

[2]) An den neueren Brennern ist der untere Theil, welcher die Luftöffnungen enthält, nicht viereckig, sondern cylindrisch und mit einem drehbaren Mantel umgeben, welcher die Oeffnungen zu schliessen gestattet. Die besten Brenner habe ich vom Mechanicus Albert in Frankfurt am Main erhalten.

weit rascher erfolgt, als bei den Steinkohlen, so dass viel verdichtbare schwere Kohlenwasserstoffe (Theer), nicht viel permanente, schwere Kohlenwasserstoffgase auftreten. Je weniger ausgetrocknet die Substanzen angewandt werden, desto mehr zeigt sich dieser Uebelstand; der Wasserdampf hält die Temperatur niedrig und führt die Theerdämpfe rasch aus den Retorten weg. Pettenkofer hat denselben bei der Darstellung von Holzgas, das in einigen Städten Eingang gefunden hat, dadurch beseitigt, dass er die aus den Retorten entweichenden Dämpfe durch glühende Röhren leitete. So dargestelltes gereinigtes Holzgas bestand aus 10,5 schweren Kohlenwasserstoffen, 33,7 leichtem Kohlenwasserstoffgas, 37,6 Kohlenoxydgas, 18 Wasserstoffgas. Ungereinigt enthielt das Gas 25 Proc. Kohlensäuregas [1]). Torfgas und Braunkohlengas ist in einigen Rübenzuckerfabriken zur Verwendung gekommen [2]).

Fette und Harz wurden in früherer Zeit vielfach zur Gewinnung von Leuchtgas benutzt. Destillirt man diese Substanzen wie die Steinkohlen, so geben sie fast nur verdichtbare Zersetzungsproducte; man muss sie deshalb in geschmolzenem oder gelöstem Zustande in einem dünnen Strahle in die lebhaft rothglühenden, Ziegelstücken oder Cokesstücken enthaltende Retorten fliessen lassen. Das resultirende Gas ist sehr rein und stark leuchtend. Der auftretende Theer wird den Fetten oder dem Harze wieder zugesetzt oder in diesen verdichtet. Später erhöhte man die Leuchtkraft des Steinkohlengases durch Zusatz von Harzgas, indem man geschmolzenes Harz, oder dessen Lösung in Theer, auf die glühenden Cokes in die Retorten fliessen liess. Jetzt wird dieser Zweck durch Anwendung von Bogheadkohle oder Lesmahagokohle erreicht (Seite 1093). Auch ölhaltige Substanzen und Abfälle sind zur Leuchtgasbereitung benutzt oder empfohlen worden, z. B. Traubenkerne, die fettigen Wollabfälle der Spinnereien u. s. w.

Wasserstoffgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas werden leuchtend, wenn man sie mit dem Dampfe von schweren Kohlenwasserstoffen, z. B. mit Benzindampf, beladet. Der Versuch, welcher dies zeigt, ist Seite 216 besprochen worden. Man hat darauf ein Verfahren gegründet, Leuchtgas darzustellen. Das nichtleuchtende Gas, was man dazu benutzt, ist das sogenannte Wassergas, das Gas, welches durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen (Cokes) resultirt. Man bringt die Kohlen in Cylindern oder Retorten zum Glühen und leitet Wasserdampf (zweckmässig überhitzten) über dieselben. Bei hinreichend hoher Temperatur bereitet, besteht das Gas aus Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und 5 bis 6 Procent Kohlensäuregas; bei weniger hoher Temperatur dargestellt fast nur aus Wasserstoffgas und Kohlensäuregas (Seite 1010). Es wird mit dem Dampfe der flüssigen und flüchtigen Kohlenwasserstoffe am besten auf die Weise beladen (carburirt), dass man es durch poröse Substanzen gehen lässt, die damit getränkt sind. Dem so erhaltenen Leuchtgase hängt, begreiflich, die Untugend an, dass sich aus demselben bei Winterkälte die Kohlenwasserstoffe wieder ausscheiden, welche es aufgenommen. Dies nöthigt, die Carburation erst dicht vor der Verbrennung eintreten zu las-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 462; Fehling, Bericht über Holzgas. Ebend. Bd. CXXVII, S. 154.

[2]) Stammer, über Torfgas; Dingl. Polyt. Journ. Bd. CLXXIV, S. 126.

sen [1]). Besser scheint es zu sein, die flüssigen Kohlenwasserstoffe, z. B. Petroleum oder Theer, unter Mitwirkung von Wasserdampf bei Glühhitze zu zersetzen. Es ist z. B. vorgeschlagen worden, Steinkohlentheer und Wasser in dünnem Strahle auf die nach der Destillation der Steinkohlen in den Retorten bleibenden Cokes fliessen zu lassen [2]) und auf diese Weise den Theer zu verwerthen, was ganz zweckmässig sein dürfte.

Aber nicht allein brennbare Gase werden durch den Dampf von schweren Kohlenwasserstoffen zu Leuchtgas, auch atmosphärische Luft wird dadurch zu solchem. Zu der Untugend, welche die carburirten brennbaren Gase zeigen, kommt bei der carburirten Luft noch die Untugend hinzu, dass sie sehr leicht verlöscht, da sie natürlich nur wenig brennbare Substanz enthält [3]).

Schliesslich noch einige Worte über die Vorzüge und Vortheile der Gasbeleuchtung, gegenüber der Beleuchtung durch Lampen und Kerzen. Dumas hat vor vielen Jahren gesagt, wenn man seit Alters her nur Gasbeleuchtung gekannt hätte und es würde die Erfindung gemacht, an die Stelle der theuren Gas-Apparate, der ausgedehnten kostbaren Röhrenleitungen und der feststehenden Brenner, kleine transportable Beleuchtungs-Apparate, nämlich Lampen und Kerzen zu setzen, so würde man geneigt sein, diese Erfindung als eine der wichtigsten zu preisen. In Wirklichkeit ist es aber anders, die Vorzüge und Vortheile der Beleuchtung durch Gas sind unbestritten. In Lampen und als Kerzen können nur Substanzen verbrannt werden, welche keinen kohligen Rückstand hinterlassen, nämlich nur sehr reine Fette oder Kohlenwasserstoffe. Zur Bereitung von Leuchtgas sind weit billigere Substanzen geeignet. Bei der Verwendung der Steinkohlen zu diesem Zwecke kommt in Betracht, dass der Destillations-Rückstand ein äusserst werthvolles Heizmaterial ist, durch dessen Verkauf die Kosten der Steinkohlen mehr oder weniger gedeckt werden [4]). Die Flamme der Kerzen und Lampen muss die gasförmigen oder dampfförmigen Verbindungen, welche die Flamme bilden, aus dem starren oder flüssigen Leuchtmateriale selbst erzeugen, wodurch, so wie durch den Docht, und bei den Lampen durch einen metallenen Dochthalter (Brenner), der Flamme ein beträchtlicher Antheil Wärme entzogen wird. Was aber die Temperatur der Flamme erniedrigt, bewirkt eine Verminderung der Leuchtkraft der Flamme. Bei der Gasbeleuchtung fallen diese Ursachen der Wärmeentziehung so gut wie ganz weg. Zu diesem Allen

[1]) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass nach Pitschke (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 415) auch das Steinkohlengas seine Leuchtkraft nicht dem schweren Kohlenwasserstoffgase (Aethylengase), sondern dem Benzindampfe und Naphtalindampfe verdanken soll. Begründet wird diese Ansicht dadurch, dass das Gas Nitrobenzin liefert, wenn man es durch concentrirte Salpetersäure leitet, und dass es dann die Leuchtkraft verloren hat. Auch an Alkohol soll es Benzin und Naphtalin abgeben. Gegen die Ansicht spricht, dass das Gas mit Chlor Aethylenchlorid liefert. Bunsen giebt als leuchtende Bestandtheile des Leuchtgases Aethylengas und Butylengas (C_8H_8) an. — [2]) Vergl. auch Chem. Centralbl. 1864. S. 32. — [3]) Noch in diesen Tagen habe ich ein Patentgesuch, solches Gas betreffend, beurtheilt. — [4]) Die Gascokes sind nicht so dicht, als die Ofencokes, die in Cokesöfen dargestellten Cokes, deshalb leichter entzündlich, als diese, für kleinere Feuerungen, z. B. Heerdfeuerungen, Zimmeröfen, sehr geeignet und dazu sehr gesucht. In Braunschweig kosten die 100 Pfund zerstampfter Gascokes 12 Groschen.

kommt nun noch die grosse Reinlichkeit der Gasbeleuchtung und dass die leuchtende Gasflamme in eine nicht leuchtende, zum Erhitzen, zum Kochen geeignete Flamme sich verwandeln lässt.

Verbindung mit Schwefel.

Mit Sicherheit ist nur eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel gekannt, das dem Kohlensäureanhydrid entsprechende Kohlenstoffsupersulfid, gewöhnlich Schwefelkohlenstoff genannt. Baudrimont will auch die dem Kohlenoxyde entsprechende Verbindung dargestellt haben, aber Playfair [1]) konnte sie auf den von Baudrimont angegebenen Wegen nicht erhalten.

Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsupersulfid, Kohlenstoffbissulfid). — Formel: CS_2; Aeq. 38 oder 475; auch C_2S_4 oder $ЄS_2$, Aeq. 76. — In 100: Kohlenstoff 15,8, Schwefel 84,2.

Diese Verbindung, eine sehr flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit, wurde im Jahre 1796 von Lampadius und später auch von Clement und Desormes entdeckt. Man nannte sie anfangs Schwefelalkohol und man war über ihre Zusammensetzung lange Zeit in Zweifel. Ohngeachtet sie nämlich von Clement und Desormes für eine Verbindung von Kohlenstoff und Schwefel erklärt worden war, galt sie doch eine geraume Zeit hindurch für eine Verbindung von Wasserstoff und Schwefel, später für eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff; Vauquelin, Berzelius, Marcet bestätigten 1812 die von Clement und Desormes gefundene Zusammensetzung.

Lampadius erhielt den Schwefelkohlenstoff durch Destillation aus einem innigen Gemische von 4 Thln. sehr fein gepulvertem Schwefelkies (FeS_2) und 1 Thl. Kohlenpulver, oder von 1 Thl. Schwefelantimon (SbS_3), 3 Thln. Kohle und 10 Thln. Schwefel. Die Destillation wurde in einer Retorte aus Schmelztiegelmasse (hessischen Retorte) bei starker Glühhitze ausgeführt, das auftretende flüchtige Product durch gute Abkühlung verdichtet. Dieser Weg der Darstellung ist ganz aufgegeben, seitdem man gefunden hat, dass in hinreichend hoher Temperatur Kohle und Schwefel Schwefelkohlenstoff liefern; die Bildung von Schwefelkohlenstoff unter jenen Umständen ist indess bemerkenswerth, als Quelle des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgase aus Steinkohlen.

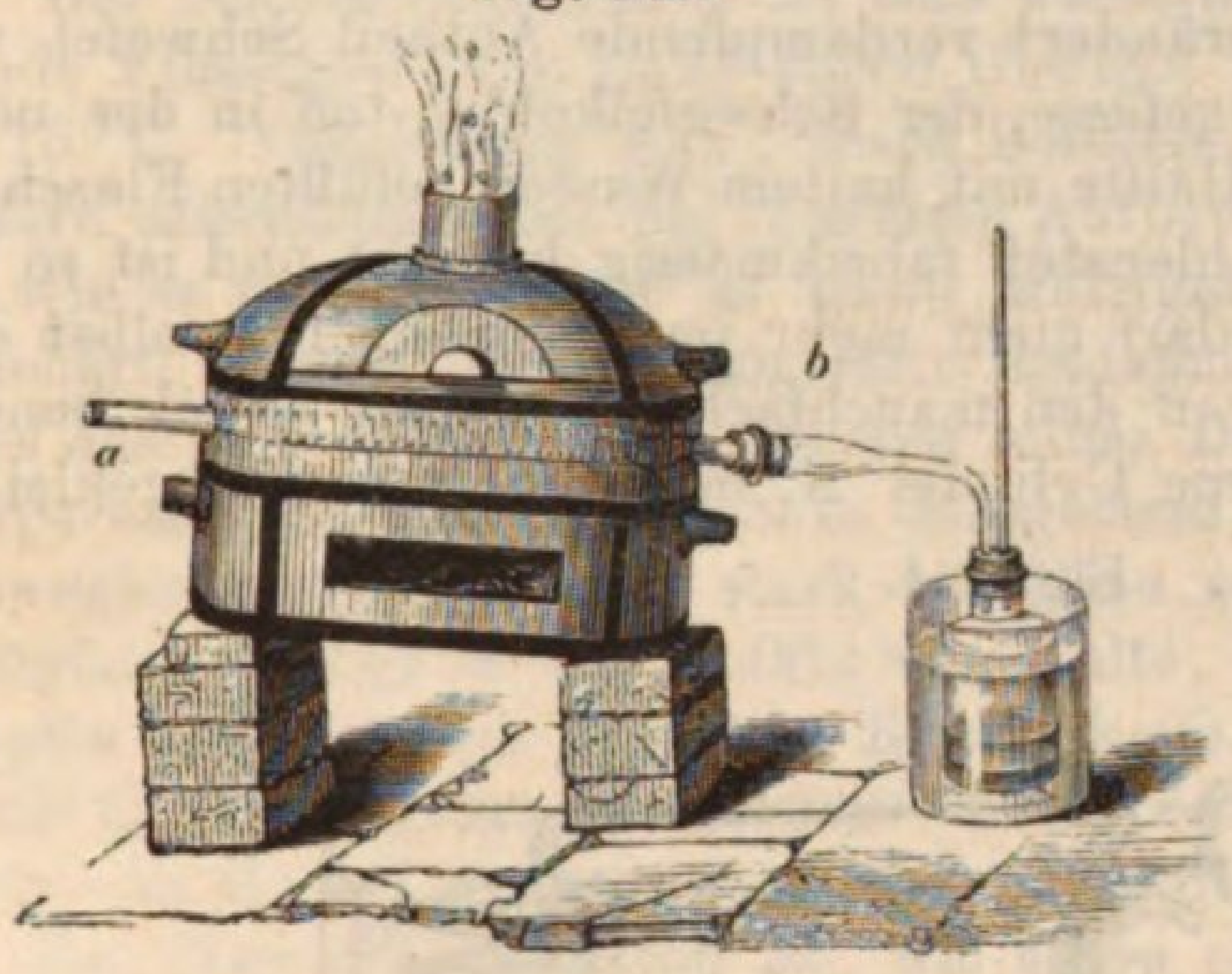
Als der Schwefelkohlenstoff nur für den Chemiker von Interesse war, benutzte man zur Bereitung desselben in den Laboratorien den Fig. 243 abgebildeten Apparat, der deshalb hier Erwähnung findet, weil nach seinem Principe alle neueren vervollkommneten Apparate construirt sind. Eine weite Röhre von Porzellan, oder Schmelztiegelmasse [2]), oder Gusseisen, liegt so in einem passenden Ofen, dass sie zum starken Glühen erhitzt werden kann. Sie wird, so weit sie durch den etwas geneigt stehenden Ofen

[1]) Chem. Centralblatt 1862, S. 527.

[2]) Schmelztiegelmasse ist sehr porös, Röhren und Retorten aus solcher müssen deshalb einen verglasenden, die Poren verstopfenden Ueberzug erhalten. Man bestreicht sie wiederholt mit dünnem Lehmbrei, dem etwas kohlensaures Natron oder Borax zugesetzt worden ist.

geht, mit gut ausgeglühter Holzkohle in Stücken gefüllt. Das eine aus dem Ofen hervorragende Ende der Röhre (*a*) ist durch einen Thonstöpsel oder Kork verschliessbar, an dem anderen Ende (*b*) ist mittelst Thonkitts ein Vorstoss befestigt, dessen hinabsteigender Schenkel in eine Flasche tritt, worin sich eiskaltes Wasser befindet und welche durch Einstellen in kaltes Wasser, Schnee oder Eis, abgekühlt werden kann. Man erhitzt die Röhre zu starkem Glühen, bringt durch *a* ein Stück Schwefel in dieselbe und verschliesst sie sogleich wieder. Der Schwefel schmilzt, fliesst in der geneigten Röhre zu den glühenden Kohlen und verwandelt sich hier in Dampf, der über die Kohlen geht. Da die Kohle nicht reiner Kohlenstoff ist, sondern Wasserstoff und Sauerstoff enthält, so wird nicht ausschliesslich Schwefelkohlenstoff gebildet, sondern es treten zugleich andere Producte auf, namentlich Schwefelwasserstoffgas, das aus der Vorlageflasche durch die Röhre entweicht und weggeführt wird. Anfangs wird der Schwefel vorzugsweise zu solchen anderen Producten verwandt, daher kommt Schwefelkohlenstoff nicht sogleich zum Vorschein, sondern erst, nachdem das Einbringen von Schwefel in die Röhre in kurzen Zwischenräumen wiederholt worden ist. Dann aber verdichtet sich der auftretende Schwefelkohlenstoffdampf in der kalten Flasche und das verdichtete Product sinkt in dem Wasser als ölartige Tropfen zu Boden. Mit dem Eintragen von Schwefel wird nun fortgefahren, so lange noch die Bildung von Schwefelkohlenstoff erfolgt, das heisst, so lange noch Kohle in hinreichender Menge in der Röhre vorhanden ist.

Fig. 243.



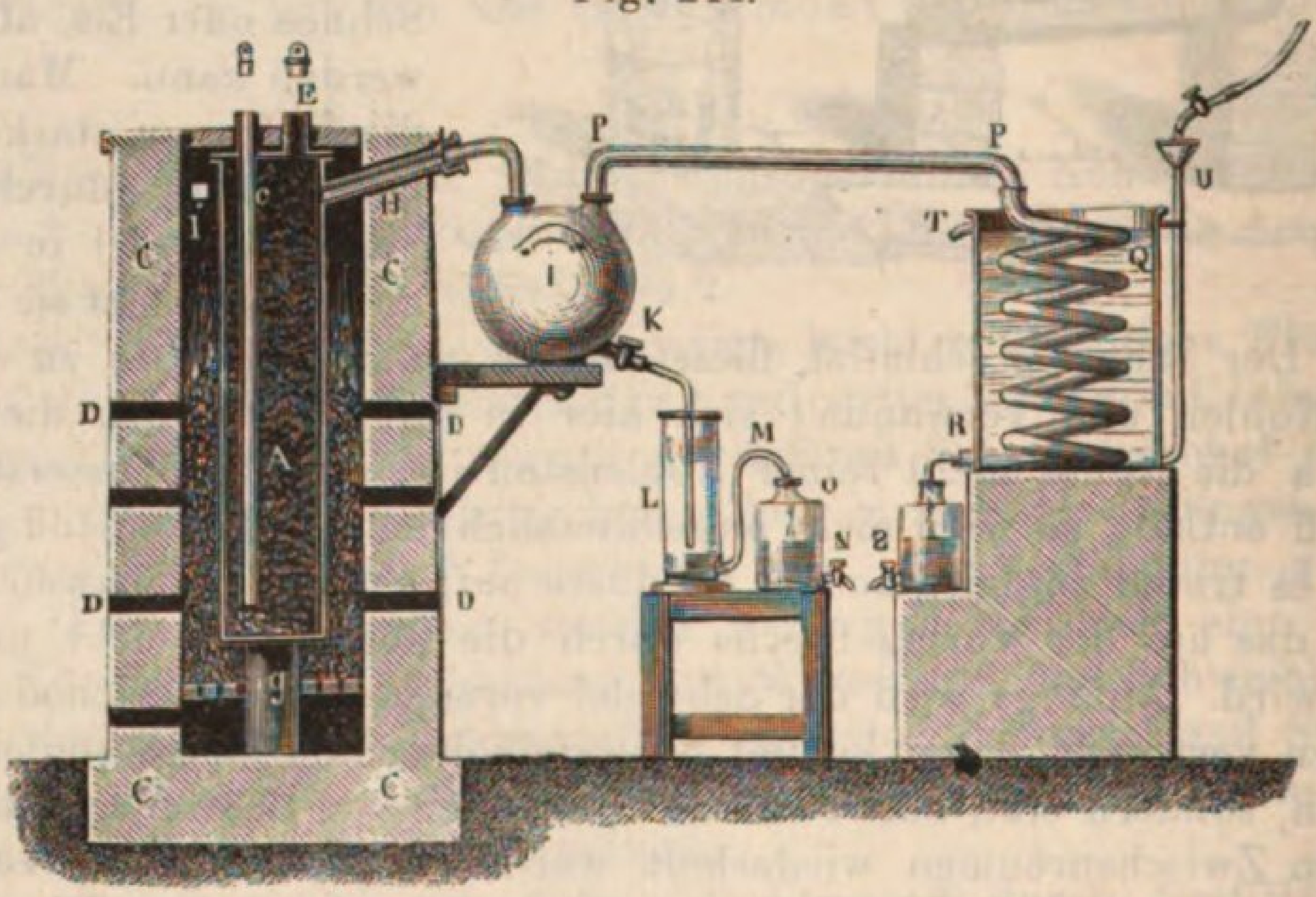
Das unter dem Wasser der Vorlageflasche sich findende Rohproduct ist nicht rein, sondern enthält reichlich Schwefel aufgelöst, da begreiflich bei dem Processe etwas Schwefel der Umwandlung in Schwefelkohlenstoff entgeht, unverändert verdampft, und es enthält Schwefelwasserstoff absorbirt. Man schüttelt es, nachdem es von der wässrigen Flüssigkeit getrennt worden, wiederholt mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und destillirt es schliesslich aus dem Wasserbade unter Anwendung eines guten Kühlapparats. Durch Schütteln mit Chlorcalcium lässt sich das Destillat vollkommen entwässern.

Zur Darstellung von etwas grösseren Mengen des Präparats in den Laboratorien, benutzte man später, anstatt der Röhre, eine tubulirte, beschlagene Retorte aus Schmelztiegelmasse, in deren Tubulus eine, bis auf den Boden hinabgehende Röhre gekittet war. Die Retorte, mit gut ausgeglühter Holzkohle in Stücken gefüllt, wurde in einen Ofen gestellt und dieser wurde mit einem Aufsatze (Dom, Schornstein) bedeckt, in welchem sich eine Thür zum Einschütten des Heizmaterials und eine Oeffnung zum Hindurchtreten der Röhre des Tubulus befand. Mit dem Halse der Retorte war ein leeres Zwischengefäss verbunden und dies mit einem Röh-

renkühlapparate in Verbindung gesetzt. Nachdem die Retorte allmälig zum lebhaften Glühen gebracht worden war, liess man Schwefel, zu passenden Stangen gegossen, in kurzen Zwischenräumen durch die Röhre in die Retorte gleiten. Der unverändert verdampfende Antheil Schwefel verdichtete sich in dem Zwischengefässe, der Schwefelkohlenstoff in der unter die Kühlröhre gestellten, zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllten Flasche [1]).

Jetzt wird der Schwefelkohlenstoff fabrikmässig bereitet und ist so billig, dass der Chemiker den Bedarf nicht mehr im Laboratorium selbst darstellt. Fig. 244 zeigt einen von den manchfachen für den Zweck benutzten Apparaten. Der gusseiserne Cylinder *A*, mit Thonlutum ausgekleidet,

Fig. 244.



steht auf dem Untersatze *g* so in dem Ofen *C*, dass er in seiner ganzen Höhe zum Glühen erhitzt werden kann. *D* sind die seitlichen Zuglöcher des Ofens. Zum Einschütten der gut ausgeglühten Holzkohle in den Cylinder dient der weite Röhrenansatz *E*; zum Eingeben des Schwefels die, bis auf den Boden des Cylinders hinabreichende Röhre *c*. Man erkennt, dass der Schwefeldampf, welcher sich unten im Cylinder bildet, genöthigt ist, die hohe Schicht der glühenden Kohle zu durchziehen. Der entstandene Schwefelkohlenstoff entweicht durch das obere seitliche Abzugsrohr *H* und gelangt mit dem etwa unverändert verdampfenden Schwefel in den Ballon *J*, aus welchem der hier verdichtete Antheil durch *K* in das, Wasser enthaltende Gefäss *L* und aus diesem durch die Röhre *M* in das Gefäss *O* abfliesst, aus welchem er durch *N* abgelassen werden kann. Was sich in dem Ballon nicht verdichtet, geht durch *P* in das Kühlrohr *Q* und fliesst bei *R* ab. Durch *U* wird dem Kühlfasse kaltes Wasser zugeführt, durch *T* läuft das erwärmte Wasser ab. Das erhaltene Rohproduct wird, wie oben angegeben, gereinigt und rectificirt. Es ist nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass für sehr vollständige Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfs Sorge getragen werden muss, theils weil derselbe

[1]) Abbildung des Apparats im Chem. Wörterbuche, Artikel Kohlensulfid; hier auch Abbildung und Beschreibung eines von Schrötter zur Bereitung grösserer Mengen des Präparats angewandten Apparats.

sehr nachtheilig auf die Gesundheit der Arbeiter wirkt, theils weil er mit Luft ein explosives Gemisch bildet [1]).

Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, das Licht sehr stark brechende Flüssigkeit von 1,293 specif. Gewicht bei 0° C., 1,271 specif. Gewicht bei 15° C. Vollständig rein, frisch bereitet, riecht er nicht unangenehm, sondern ätherartig, aber bei längerem Aufbewahren, namentlich unter Wasser, wie es üblich, nimmt er einen widrigen Geruch an. Der Geschmack ist scharf, kühlend, aromatisch. Sein Siedepunkt liegt bei 48° C. (Pierre); er ist also sehr flüchtig, die Tension seines Dampfs schon bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend, weshalb Glasgefässe, in denen grössere Mengen aufbewahrt werden sollen, stark im Glase sein müssen [2]). Auf die Hand getröpfelt erzeugt er das Gefühl von Kälte, wie Aether, und durch Verdampfen desselben im luftleeren Raume kann, nach Marx, eine Kälte von — 60° C. hervorgebracht werden. Das specifische Gewicht seines Dampfs wurde von Gay-Lussac 2,645, von mir 2,66 gefunden.

Der Schwefelkohlenstoff ist, wie schon oben gesagt, sehr entzündlich; er entzündet sich bei einer Temperatur, welche wenig höher liegt, als die des siedenden Quecksilbers und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Kohlensäuregas und Schwefligsäuregas. Giesst man einige Tropfen desselben in einen mit Luft gefüllten Cylinder, so entsteht, wenn man den bedeckten Cylinder schüttelt, ein Gasgemisch, das angezündet mit pfeifendem Tone verbrennt. Enthält der Cylinder Sauerstoffgas, so explodirt das Gemisch mit hellem Knalle. Wurde der Cylinder mit Stickstoffoxydgas gefüllt, so brennt das Gemisch mit blendend weissem Lichte ab. In allen Fällen erfolgt beträchtliche Ausscheidung von Schwefel.

Von Wasser wird der Schwefelkohlenstoff in so geringer Menge aufgelöst, dass man sagen darf, der Geruch und Geschmack, welchen das mit Schwefelkohlenstoff geschüttelte Wasser annimmt, rühren von absorbirtem Dampfe her. Mit Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, fetten Oelen lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen, und er selbst löst starre Fette, viele Harze, Gutta-Percha, Alkaloide, Jod, sowie die eine Modification des Schwefels und des Phosphors.

Aus der Art und Weise, wie der Schwefelkohlenstoff entsteht, ergiebt sich, dass Glühhitze allein nicht zersetzend auf ihn wirkt. Leitet man ihn dampfförmig über glühende Metalle, wie Kalium, Kupfer, so giebt er an diese Schwefel ab und es scheidet sich Kohle ab. Mit glühenden Erzmetalloxyden bildet er neben Schwefelmetall zugleich schweflige Säure und Kohlensäure, mit alkalischen Erden Schwefelmetall und Kohlensäure-Salz. Unter Mitwirkung von Kohle wird er auch durch glühende Borsäure und Kieselsäure zerlegt (Seite 929 und 983). Chlor zersetzt ihn unter Bildung

[1]) In Braunschweig fabricirt der Droguist Kahlert Schwefelkohlenstoff in sehr bedeutender Menge, jährlich etwa 600 Ctr. (30000 Kilogramme). Der jetzige Preis ist 10 Thaler pro Centner (50 Kilogr.). Abbildung des Apparats von Deiss in Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 133.

[2]) Ich halte es für unstatthaft, den Schwefelkohlenstoff in Schwefelsäureballons zu versenden, glaube, dass cylindrische Flaschen aus Zinkblech, etwa 50 Kilo fassend, in Stroh und Korb verpackt, am geeignetsten zum Versenden sind. Manche Eisenbahn-Directionen verlangen das Versenden in Glasgefässen und Blechhüllen; abgesehen davon, dass dies für grössere Mengen kaum ausführbar ist, scheint mir es auch unzweckmässig. Solche Blechhüllen werden nicht dicht angefertigt, zerbricht daher das Glas, so läuft die Flüssigkeit durch die Hülle.

von Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff. Von der Wirkung der alkalischen Basen auf denselben wird sogleich ausführlich die Rede sein.

Der Schwefelkohlenstoff ist seinem chemischen Charakter nach eine Sulfosäure; er nimmt in der Reihe der Schwefelverbindungen die Stelle ein, welche die Kohlensäure in der Reihe der Sauerstoffverbindungen einnimmt, ist Sulfokohlensäure, bildet mit den Sulfobasen die Sulfosalze, die Sulfocarbonate (Sulfokohlensäure-Salze), wie die Kohlensäure mit den Sauerstoffbasen, Sauerstoffsalze, Carbonate (Kohlensäure-Salze) bildet. Begreiflich müssen deshalb seine Formel und die Formeln der Sulfocarbonate den Formeln der Kohlensäure und der Carbonate analog geschrieben werden. Giebt man der Kohlensäure die Formel: CO_2, so bekommt der Schwefelkohlenstoff die Formel: CS_2; erhält die Kohlensäure die Formel: C_2O_4 oder $ȻΘ_2$, so erhält der Schwefelkohlenstoff die Formel: C_2S_4 oder $ȻS_2$. Betrachtet man nicht: CO_2 oder C_2O_4, oder $ȻΘ_2$ als die Kohlensäure, so darf auch nicht der Schwefelkohlenstoff als die Sulfosäure betrachtet werden. Er wird dann richtig Kohlenstoffbissulfid genannt, wie man die erstere Verbindung dann richtig Kohlenstoffbisoxyd zu nennen hat, nicht Kohlensäureanhydrid, wie es üblich [1]). Je nachdem man dem Kalicarbonat (Kaliumcarbonat) die Formeln: KaO, CO_2 — $2\,KaO, C_2O_4$ — $Ka_2ȻΘ_3$ — $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{ȻΘ}\\ Ka_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ giebt, erhält das Kaliumsulfocarbonat die Formeln: KaS, CS_2 — $2\,KaS, C_2S_4$ — $Ka_2ȻS_3$ — $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{ȻS}\\ Ka_2\end{matrix}\right\}S_2$. Die Vertretung des Sauerstoffs durch Schwefel leuchtet aus allen Formeln ein.

Die Sulfocarbonate der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind löslich in Wasser und lassen sich direct durch Zusammenbringen der Lösungen der Sulfobasen (Schwefelkalium, Schwefelbarium u. s. w.) mit Schwefelkohlenstoff darstellen. Sie sind schwierig in fester Form zu erhalten, da sie sich äusserst leicht zersetzen. Das Kaliumsalz krystallisirt mit Krystallwasser aus der syrupdicken Lösung in gelben, zerfliesslichen Krystallen. Die Lösungen sind dunkelgelb (braungelb) und werden schon bei mässiger Temperaturerhöhung zerlegt, indem durch Wasserzersetzung Schwefelwasserstoff und Kohlensäure-Salz entstehen. Auch durch den Sauerstoff der Luft werden sie in Lösungen von Kohlensäure-Salz verwandelt, unter Ausscheidung von Schwefel.

Bringt man Schwefelkohlenstoff mit Lösungen von Sauerstoffbasen, also von Alkalien und alkalischen Erden, zusammen, so entstehen ebenfalls Sulfocarbonate, indem gleichzeitig Kohlensäure-Salz gebildet wird. Ein Theil der Base setzt sich also mit einem Theile Schwefelkohlenstoff um, zu Schwefelmetall und Kohlensäure, welche sich dann resp. mit Schwefelkohlenstoff und Base verbinden; z. B.:

$$3\,(KaO, HO) \text{ und } 3\,CS_2 \text{ geben: } 2\,(KaS, CS_2) \text{ und } KaO, CO_2 \text{ und } 3\,HO,$$
oder
$$6\,(KaHΘ) \text{ und } 3\,ȻS_2 \text{ geben: } 2\,(Ka_2ȻS_3) \text{ und } Ka_2ȻΘ_3 \text{ und } 3\,H_2Θ.$$

Anders und complicirter ist die Wechselwirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und der Lösung von Ammoniak, wohl mit ein Beweis, dass die

[1]) Soviel ich weiss, ist Hiller der einzige Chemiker, welcher die, im fraglichen Falle ganz unpassenden Namen: Kohlensäureanhydrid, Salpetersäureanhydrid u. s. w. aufgegeben hat.

letztere nicht eine Lösung von Ammoniumoxyd ist. Es entsteht allerdings ebenfalls Ammoniumsulfocarbonat, zugleich werden aber auch sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret und Rhodanammonium gebildet. Vielleicht ist letzteres das Umsetzungsproduct von sulfocarbaminsaurem Ammoniumsulfuret. Mischt man 1 Vol. Schwefelkohlenstoff mit 10 Vol. Alkohol, welche mit Ammoniakgas gesättigt sind, in einer verschliessbaren Flasche und stellt man diese in kaltes Wasser, so scheidet sich allmälig das Ammoniumsulfocarbonat in gelben federförmigen Krystallen aus, die durch Abwaschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden können [1]).

Die Sulfocarbonate der Erzmetalle sind unlöslich in Wasser; sie lassen sich durch Wechselzersetzung aus löslichen Sulfocarbonaten und den Sauerstoffsalzen oder Chloriden der betreffenden Metalle darstellen. Lösungen von Zinksalzen werden z. B. durch Lösungen von alkalischen Sulfocarbonaten weiss gefällt, Cadmiumsalze citrongelb, Bleisalze roth, Kupfersalze braun, Quecksilbersalze gelb, Silbersalze gelb. Die letzteren drei Niederschläge schwärzen sich nach einiger Zeit. Die Fällungen können zur Erkennung der löslichen Sulfocarbonate und indirect des Schwefelkohlenstoffs dienen (Seite 1094).

Wenn man ein lösliches Sulfocarbonat, z. B. Kaliumsulfocarbonat oder Ammoniumsulfocarbonat, mit nur mässig verdünnter Salzsäure übergiesst, oder ersteres in die letztere einträgt, so scheidet sich eine ölige, braune sauer reagirende Flüssigkeit aus, die mit Wasser in Berührung äusserst leicht zersetzt wird. Sie ist die, dem nicht gekannten Kohlensäurehydrate: HO, CO_2 oder $2\,HO, C_2O_4$ entsprechende Verbindung, ist HS, CS_2 oder $2\,HS, C_2S_4$ und müsste nach dieser Ansicht Sulfokohlensäure-Sulfhydrat genannt werden. Betrachtet man das Kohlensäurehydrat als die Kohlensäure, giebt man dieser die Formel: $H_2\text{ЄΘ}_3$, so ist die Verbindung die Sulfokohlensäure: $H_2\text{Є}S_3$. Da sie ein Sulfocarbonat ist, welches Wasserstoff an der Stelle der Metalle enthält, so wird sie auch Wasserstoffsulfocarbonat genannt, ohngeachtet man auf andere Säuren(hydrate) diese Benennungsweise nicht anwendet, für Kohlensäure(hydrat) nicht Wasserstoffcarbonat sagt. Bringt man die Säure mit Sauerstoffbasen zusammen, so entstehen Metallsulfocarbonate, indem ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Basen Wasser bildet. Wird ihr die Formel: HS, CS_2, oder eine analoge gegeben, so ist es der Schwefelwasserstoff (HS), der sich mit den Basen zu Wasser und Schwefelmetall umsetzt; sie gleicht dann der Kieselflusssäure, lässt sich als eine mit Schwefelkohlenstoff gepaarte Schwefelwasserstoffsäure betrachten, als $HS^\frown CS_2$. Daher der Name Kohlenschwefelwasserstoffsäure, unter welchem sie auch geht. Die Salze sind dann Schwefelmetalle, gepaart mit Schwefelkohlenstoff (Seite 994). Schreibt man die Formel für die Säure $H(CS_3)$, so erscheint die Säure als die Wasserstoffsäure des Radicals: CS_3, das man Carbosulfan nennen kann, also als Carbosulfanwasserstoffsäure (Seite 691). Ihre Salze sind dann Carbosulfanide, das Kaliumsalz z. B. ist: $Ka(CS_3)$. Welche Verschiedenheit der Ansichten und der Namen! das Richtige ist,

[1]) Das sulfocarbaminsaure Ammoniumsulfuret ist das Analogon vom carbaminsaurem Ammon (II, 2. S. 445); man hat in der Formel für das letztere Salz, den Sauerstoff durch Schwefel zu ersetzen. Es ist das Salz, welches Zeise (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 95) Ammoniumsulfocyanhydrat nannte, Berzelius als Ammoniumsulfurenat betrachtete (Debus, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 26).

dem Schwefelkohlenstoffe und seinen Verbindungen die Constitution zu geben, welche man der Kohlensäure und den Kohlensäure-Salzen giebt und, natürlich, entsprechende Namen.

Wenn man Schwefelkohlenstoff mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat zusammenbringt, anstatt mit einer wässrigen Lösung, so nimmt der Alkohol an der eintretenden Zersetzung Theil und es scheidet sich sogleich ein Salz in seidenglänzenden Nadeln aus, das, um es unzersetzt zu erhalten, auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Zeise, der Entdecker dieses Salzes, nannte es xanthogensaures Kali, weil seine Lösung in der Lösung eines Kupferoxydsalzes einen braunen, bald schön gelb werdenden Niederschlag hervorbringt. Das Salz gehört der organischen Chemie an, ich erwähne es nur, weil es als Mittel zur Erkennung des Schwefelkohlenstoffs dienen kann. Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Ammoniaklösung kein Xanthogensäure-Salz giebt (siehe oben).

Die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs lässt sich auf die Weise ermitteln, dass man den Kohlenstoffgehalt durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, wie in einem organischen Körper bestimmt (S. 1030). Der Schwefelgehalt ergiebt sich aus dem Verluste. Man bringt den Schwefelkohlenstoff, in einem Glaskügelchen, in den hintern Theil der Verbrennungsröhre und verwandelt ihn durch Annähern einer glühenden Kohle sehr allmälig in Dampf. Der Dampf wird, indem er über das glühende chromsaure Bleioxyd geht, zu Kohlensäure und schwefliger Säure verbrannt, welche letztere im vorderen Theile der, lang zu nehmenden Röhre, wo man das chromsaure Bleioxyd nur zum mässigen Glühen erhitzt, absorbirt wird, indem schwefelsaures Bleioxyd entsteht. Es gelangt also reines Kohlensäuregas in den Kaliapparat. Die Chlorcalciumröhre kann, begreiflich, wegfallen. Aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure berechnet man die Menge des Kohlenstoffs, die Differenz zwischen dieser und der angewandten Menge Schwefelkohlenstoff ist Schwefel.

Der Schwefel kann aber auch direct bestimmt werden. Man füllt dann die Verbrennungsröhre, nachdem der Schwefelkohlenstoff in einem Glaskügelchen in dieselbe gebracht ist, mit einem Gemenge von Kupferoxyd und trocknem kohlensauren Natron, oder Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron, und lässt den Dampf desselben über das glühende Gemenge gehen. Es entsteht schwefelsaures Natron. Man zieht nach Beendigung der Operation den Inhalt der Röhre mit Wasser aus, übersättigt die erhaltene filtrirte Lösung mit Salzsäure und fällt aus derselben die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts wird die Menge des Schwefels berechnet.

Die Analyse des Schwefelkohlenstoff hat ergeben, dass derselbe in 100 aus 15,8 Kohlenstoff und 84,2 Schwefel besteht. Dividirt man diese Zahlen resp. durch das Aequivalent des Kohlenstoffs (6 oder 12) und Schwefels (16 oder 32), so stehen die Quotienten in dem Verhältnisse von 1 : 2, woraus hervorgeht, dass die Verbindung auf 1 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Schwefel enthält, also nach der Formel: CS_2 oder $ЄS_2$ zusammengesetzt ist. Die Formel: CS_2 entspricht 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Schwefeldampf; nun wiegen:

1 Vol. Kohlenstoffdampf	0,830
2 Vol. Schwefeldampf	4,422

Es wiegt daher 1 Aeq.-Vol. Schwefelkohlenstoffdampf 5,252.

Der Versuch hat das specifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffdampfs, das ist das Gewicht von 1 Vol. Dampf, zu 2,66 ergeben (Seite 1101); man erkennt, dass diese Zahl die Hälfte von 5,252 ist, was anzeigt, dass nach der obigen Formel das Aequivalentvolumen der Verbindung 2 ist, dass 2 Vol. Dampf das Aequivalent bilden. Soll das Aequivalentvolum das normale, nämlich 4 werden, so muss der Schwefelkohlenstoff die Formel: C_2S_4 erhalten (siehe bei Kohlensäure, Seite 1056). Die Formel: $\text{Ꞓ}S_2$ entspricht ebenfalls 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Schwefeldampf; das Aequivalentvolumen des Schwefelkohlenstoffs ist dann das unter diesen Umständen normale, ist 2.

Der Schwefelkohlenstoff erleidet sehr manchfache Verwendungen, von denen sich die meisten auf sein Lösungsvermögen gründen. Er dient zur Trennung der beiden Modificationen des Schwefels und Phosphors (S. 494 und 822). Aus der Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff erhält man beim Verdunsten sehr schöne Schwefelkrystalle. — Der Chemiker benutzt ihn als Erkennungsmittel des Jods, das er mit prächtig violetter Farbe löst (Seite 770 und 772). — Er dient als Lösungsmittel für Gutta-Percha, behufs der Reinigung derselben, und als man die Gutta-Percha zum Besohlen von Schuhwerk, anstatt des Leders, benutzte, war eine concentrirte Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff das Klebmittel dazu. — Mehrfach ersetzt jetzt der Schwefelkohlenstoff den theuern Aether als Lösungsmittel; so wird er zum Ausziehen von ätherischen Oelen und Fetten verwandt. Behandelt man z. B. zerstossenen Pfeffer mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt dieser das scharfe ätherische Oel auf und hinterlässt es beim Verdunsten, nebst anderen, gleichzeitig aufgelösten Stoffen. Der Rückstand, mit etwas Zucker verrieben, ist ein vortreffliches Ersatzmittel des gestossenen Pfeffers. Auf gleiche Weise kann man aus anderen Gewürzsubstanzen sogenannte lösliche Gewürze bereiten. Zum Ausziehen der fetten Oele aus Oelsamen und Pressrückständen hat man ihn neuerlichst in ausgedehntem Maase zu benutzen angefangen. — Sein Lösungsvermögen für Fette u. s. w. macht ihn als Fleckwasser geeignet; man berücksichtige die Entzündlichkeit. — Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, etwa 2 Procent von letzterem enthaltend, vulcanisirt Kautschuk; legt man eine dünne Kautschukplatte einige Minuten lang in das Gemisch, so ist sie vulcanisirt. — Wegen der stark lichtbrechenden Kraft des Schwefelkohlenstoffs füllt man hohle Glasprismen mit demselben, und weil er in sehr niedriger Temperatur nicht erstarrt, wendet man ihn als Flüssigkeit für Thermometer zur Bestimmung sehr niedriger Temperaturen an. — Zu einer Zeit wurde er als Medicament, nämlich zu Einreibungen gegen rheumatische Beschwerden sehr empfohlen. Sein Dampf, eingeathmet, anästhesirt, macht bewusstlos, wie Chloroformdampf, steht aber diesem wegen der Entzündlichkeit und des üblen Geruchs sehr nach.

Verbindungen mit Chlor.

Kohlenstoff und Chlor lassen sich nicht direct mit einander vereinigen, aber auf indirectem Wege können Verbindungen der beiden Elemente erhalten werden. Man umfasst sie gemeinschaftlich mit dem Namen Chlorkohlenstoffe. Sie entstehen vorzüglich bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe oder auf Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor. Wirkt Chlorgas auf Kohlenwasserstoffe ein, so macht sich das bedeutende Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff geltend, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Findet die Einwirkung bei hoher Temperatur statt, so wird dabei der Kohlenstoff als Russ ausgeschieden (S. 1081), erfolgt aber die Einwirkung bei gewöhnlicher, oder wenig erhöhter Temperatur, so tritt Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, so findet Substitution von Chlor für Wasserstoff statt.

Unter der Voraussetzung, dass das Chlor in allen Fällen auf letztere Weise wirke, müssten hiernach aus allen Kohlenwasserstoffen, deren Zahl sehr gross ist (Seite 1071), durch Behandeln derselben mit Chlor, Verbindungen von Chlor und Kohlenstoff, also Chlorkohlenstoffe, entstehen, welche entweder den Kohlenwasserstoffen genau entsprächen, das heisst diesen sowohl hinsichtlich des Verhältnisses, als auch der Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff und Chlor glichen, oder welche doch hinsichtlich des ersteren den Kohlenwasserstoffen analog wären, da die Substitution des Chlors für den Wasserstoff stets Aequivalent für Aequivalent erfolgt. In der That liefert z. B. der Kohlenwasserstoff: C_2H_4 beim Behandeln mit Chlor schliesslich die Verbindung: C_2Cl_4 ($= 2\,CCl_2$); der Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_8$, die Verbindung: $C_{20}Cl_8$ ($= 4\,C_5Cl_2$). Nämlich:

$$C_2H_4 \text{ und } 8\,Cl \text{ geben: } C_2Cl_4 \text{ und } 4\,HCl$$
$$C_{20}H_8 \text{ und } 16\,Cl \text{ geben: } C_{20}Cl_8 \text{ und } 8\,HCl.$$

Das Wort „schliesslich" ist zu beachten. Die Substitution des Chlors für Wasserstoff erfolgt nämlich keineswegs sogleich vollständig, sondern allmälig, Aequivalent für Aequivalent, so dass anfangs Zwischenproducte erhalten werden, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor bestehen. In vielen Fällen ist es sogar noch nicht gelungen, die Substitution vollständig zu machen.

Bisweilen verbindet sich das Chlor bei der ersten Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff mit diesem unmittelbar, erfolgt keine Substitution, findet diese erst bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf die entstandene Verbindung oder bei erhöhter Temperatur statt. In diesem Falle muss, begreiflich, das Endresultat der Einwirkung ein Chlorkohlenstoff sein, welcher mehr Aequivalente Chlor enthält, als der Kohlenwasserstoff Aequivalente Wasserstoff enthielt, und zwar um so viel mehr, als sich anfangs mit dem Kohlenwasserstoff verbanden. Der Kohlenwasserstoff: C_4H_4 giebt z. B. mit Chlor zuerst die Verbindung: $(C_4H_4)Cl_2$, aus dieser Verbindung entsteht dann bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor die Verbindung: C_4Cl_6.

In vielen Fällen lassen sich solche Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthalten, auf ganz andere und bequemere Weise darstellen, als durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe, so dass man mit Hülfe dieser auch bequemer zu Chlorkohlenstoffen gelangt.

Man glaubte früher, dass das Chlor überhaupt nur durch Substitution für Wasserstoff mit dem Kohlenstoffe verbunden werden könne, aber später

gelang es Kolbe, den Schwefel des Schwefelkohlenstoffs durch Chlor zu deplaciren und so den entsprechenden Chlorkohlenstoff darzustellen.

Da, wie oben gesagt, alle Kohlenwasserstoffe den Charakter von organischen Verbindungen haben (Seite 1072) und da alle Chlorkohlenstoffe als Substitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen betrachtet werden können, so gehören sie, wenn man sie als solche betrachtet, der organischen Chemie an. Die der Kohlensäure, dem Schwefelkohlenstoff und den Kohlenoxyden entsprechenden Chlorkohlenstoffe finden aber mit Recht in der anorganischen Chemie eine Stelle und man fügt diesen in der Regel noch einige von gleich einfacher Zusammensetzung hinzu. Wie sehr sich die Chlorkohlenstoffe von den Verbindungen des Chlors mit anderen nicht metallischen Elementen unterscheiden, ist schon aus ihrem Verhalten gegen Wasser zu erkennen. Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorkiesel, Chlorbor, werden im Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit dem Chlor, dessen Sauerstoff sich mit dem andern Elemente verbindet. Eine solche Zersetzung erleiden die Chlorkohlenstoffe durch Wasser nicht.

Kohlenstoffsuperchlorid, Kohlenstoffbischlorid, Zweifach-Chlorkohlenstoff. — Formel: CCl_2 oder C_2Cl_4; oder aber $\text{Ɵ}Cl_4$ (Vierfach-Chlorkohlenstoff). In 100: Kohlenstoff 7,8, Chlor 92,2.

Dieser Chlorkohlenstoff, eine farblose flüchtige, ätherartig riechende Flüssigkeit, wurde zuerst von Regnault durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid: $(C_2H_3)Cl$ erhalten, dann von Dumas durch Einwirkung von Chlor auf leichtes Kohlenwasserstoffgas: C_2H_4 und später von Kolbe durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff: CS_2 dargestellt.

Bei der Einwirkung von Chlor auf das Methylchlorid entstehen, durch theilweise Substitution von Chlor für Wasserstoff, zwei Zwischenproducte, ehe der Chlorkohlenstoff gebildet wird, nämlich:

Methylchlorid	Erstes Product	Zweites Product	Chlorkohlenstoff
C_2H_3Cl	$C_2{}^{H_2}_{Cl}Cl$	$C_2{}^{H}_{Cl_2}Cl$	$C_2Cl_3Cl = C_2Cl_4$.

Das zweite Product ist der unter dem Namen Chloroform sehr allgemein gekannte Körper; da sich nun dies leichter und billiger, als durch Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl, noch auf andere Weise bereiten lässt, z. B. durch Destillation von wässerigem Weingeist und Chlorkalk, da es auf diese Weise fabrikmässig bereitet wird und ein Handelsartikel ist, so benutzt man nicht das Chlormethyl zur Darstellung unseres Chlorkohlenstoffs, sondern das Chloroform und zwar auf folgende Weise.

Man giebt das Chloroform in eine tubulirte Retorte. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in dem Tubulus eine nicht zu weite Gasleitungsröhre, so dass dieselbe bis auf den Boden hinabreicht. Die Röhre wird mit einem Apparate in Verbindung gesetzt, welcher vollkommen trocknes (also durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknetes) Chlorgas liefert. An dem Halse der Retorte ist eine tubulirte Vorlage befestigt, welche während der Operation gut gekühlt wird, und in deren Tubulus ein Gasableitungsrohr angebracht ist. Man lässt das Chlorgas in das zum gelinden Sieden erhitzte Chloroform in solcher Menge treten, dass Retorte und Vorlage mit dem Gase erfüllt bleiben, denn wenn die Dämpfe des Chloroforms in einer Atmosphäre von Chlor sich verdichten, wird die Einwirkung des Chlors sehr befördert. Aus dem Gasleitungsrohre entweichen

Chlorwasserstoffsäuregas, das an der Luft raucht, Nebel bildet, und überschüssiges Chlorgas. Nachdem die Retorte leer, der Inhalt derselben überdestillirt ist, wird das Destillat zurückgegossen und wiederum der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt und dies wird wiederholt bis die Umwandlung des Chloroforms in Chlorkohlenstoff vollständig geworden ist. Dies giebt sich dadurch zu erkennen, dass das aus dem Ableitungsrohre der Vorlage entweichende Gas nicht im mindesten mehr raucht, als Beweis, dass die Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufgehört hat. Um aus dem erhaltenen Chlorkohlenstoffe das freie Chlor zu entfernen, welches er absorbirt hat, schüttelt man ihn mit Quecksilber und destillirt ihn dann davon ab.

Es ist Seite 1074 gesagt worden, dass trocknes Chlorgas auf leichtes Kohlenwasserstoffgas: C_2H_4 im Dunkeln keine Wirkung ausübe, dass aber ein Gemenge aus 1 Vol. des letzteren und 2 Vol. des ersteren selbst im zerstreuten Lichte explodire, dass dann Chlorwasserstoffsäure entstehe und Kohle ausgeschieden werde. Verbindet man jedoch zwei Gefässe, von denen das eine das Kohlenwasserstoffgas (1 Vol.), das andere das Chlorgas (4 Vol.) enthält, durch eine enge Röhre, und setzt man sie, das Gefäss mit dem Chlorgase nach unten gekehrt, dem Sonnenlichte aus, so bildet sich der Chlorkohlenstoff: C_2Cl_4. Ebenso wird die Explosion verhütet und Chlorkohlenstoff gebildet, wenn man das Kohlenwasserstoffgas durch das gleiche Volumen Kohlensäuregas verdünnt, ehe man es mit dem Chlorgase mischt. Der chemische Process ist schon oben erläutert:

$$C_2H_4 \text{ und } 8\,Cl \text{ geben: } C_2Cl_4 \text{ und } 4\,HCl.$$

Die beiden Gase müssen trocken angewandt werden, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure entstehen.

Um das Kohlenstoffsuperchlorid, nach Kolbe [1]), mittelst Schwefelkohlenstoff zu bereiten, lässt man ein Gemenge von trocknem Chlorgas und trocknem Schwefelkohlenstoffdampf durch eine glühende Porzellanröhre gehen, die mit Porzellanstücken gefüllt ist. Man verbindet das eine Ende der Röhre mit einer tubulirten Retorte oder einem anderen geeigneten Gefässe, worin sich der Schwefelkohlenstoff befindet und in welches das Chlorgas tritt, um sich mit dem Dampfe des Schwefelkohlenstoffs zu beladen; das andere Ende der Röhre wird mit einer sehr gut abzukühlenden Vorlage in Verbindung gesetzt. In dieser verdichten sich zwei flüchtige Zersetzungsproducte, Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel:

$$CS_2 \text{ und } 3\,Cl \text{ geben: } CCl_2 \text{ und } S_2Cl$$
$$\text{oder } C_2S_4 \text{ und } 6\,Cl \text{ geben: } C_2Cl_4 \text{ und } 2\,S_2Cl.$$

Zum Gelingen des Processes ist Trockensein des Chlorgases und Schwefelkohlenstoffs erforderlich; es entsteht sonst das sogenannte schwefligsaure Kohlensuperchlorid; auch muss man Erwärmen des Schwefelkohlenstoffs vermeiden, weil sonst, in Folge zu rascher Abdunstung, ein Theil desselben sich der Zersetzung entzieht.

Zur Entfernung des Chlorschwefels wird, nach Kolbe, das erhaltene Gemisch allmälig, so dass es sich nicht erhitzt, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, unter Umschütteln einige Zeit stehen gelassen und dann destillirt. Die Basen zersetzen den Chlorschwefel und binden die Zersetzungsproducte. Indess hängt dem so gereinigten Producte

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XLV. S. 41.

ein unangenehmer Geruch hartnäckig an. Man löst dasselbe, zur vollständigen Reinigung, in Alkohol, mischt der Lösung eine alkoholische Lösung von Kalihydrat hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr dunkel gelbroth wird, — es entsteht aus dem beigemengten Schwefelkohlenstoff xanthogensaures Kali — erwärmt sie etwas und giesst sie in Wasser, wobei sich der Chlorkohlenstoff abscheidet, der durch Waschen und Destillation so völlig rein erhalten wird.

Das Kohlenstoffsuperchlorid ist, wie schon oben gesagt, eine farblose Flüssigkeit, die angenehm, ätherartig, aromatisch riecht. Das specifische Gewicht ist 1,56. Von Wasser wird es nicht gelöst, wohl aber von Alkohol und Aether. Der Siedepunkt liegt bei 77° C. Das specif. Gewicht seines Dampfes wurde von Regnault und Kolbe zu 5,24 gefunden. Für die unten folgenden Betrachtungen über die Constitution des Superchlorids muss bemerkt werden, dass das zur Bestimmung des Dampfgewichts dienende Präparat von Regnault aus Chlormethyl, von Kolbe aus Schwefelkohlenstoff dargestellt wurde. Aus dem specifischen Gewichte des Dampfes ergiebt sich, dass 1 Vol. Dampf aus $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Chlorgas gebildet wird, denn $0{,}415 + 4{,}9 = 5{,}315$.

Wässrige Kalilösung verändert das Superchlorid nicht; alkoholische Kalilösung wirkt nach längerer Zeit ein, es entstehen Chlorkalium und kohlensaures Kali. Sein Dampf, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Chlorgas und die beiden Chlorkohlenstoffe: C_2Cl_3 und CCl. Durch Wasserstoff *in statu nascendi*, also durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, oder durch Natriumamalgam, wird es, in alkoholischer Lösung, in der Weise zersetzt, dass sich dem Chlor Wasserstoff substituirt, dass zuerst Chloroform und dann die anderen, Wasserstoff und Chlor enthaltenden Verbindungen entstehen, aus denen es durch Einwirkung von Chlor erhalten worden ist (Seite 1107), dass also eine Rückbildung dieser Verbindungen stattfindet. Wird der Dampf mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, so findet sogar vollständige Substitution von Wasserstoffgas für Chlor statt, es entsteht leichtes Kohlenwasserstoffgas. Selbstverständlich wird unter allen diesen Umständen zugleich Chlorwasserstoffsäure gebildet.

Ueber die Constitution des Kohlenstoffsuperchlorids mag das Folgende gesagt sein. Wie man sich die Constitution denkt, hängt von der Ansicht ab, welche man von der Constitution der Verbindungen hat, aus denen es erhalten wird. Es ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid: $(C_2H_3)Cl$. Wie der Name sagt und die Formel zeigt, wird dies als das Chlorid des Radicals Methyl: C_2H_3 betrachtet. Das erste Product der Einwirkung des Chlors auf das Methylchlorid hat die Formel: $C^2{}^{H_2}_{Cl}Cl$ erhalten. Nach dieser ist es das Chlorid von gechlortem Methyl, das heisst von Methyl, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Das Product heisst dann Chlormethylchlorid [1]). Das zweite Product, das Chloroform, hat die Formel: $C_2{}^{H}_{Cl_2}Cl$ erhalten. Es ist nach dieser das Chlorid eines Methyls, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertre-

[1]) Das erste Product hat gleiche Zusammensetzung mit dem Methylenchlorid: $(C_2H_2)Cl_2$, welches, so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt ist.

ten sind, ist Bischlormethylchlorid (Dichlormethylchlorid). Was ist nun das Endproduct, der Chlorkohlenstoff, nach dieser Ansicht? Es erhält die Formel: $(C_2Cl_3)Cl$ und ist nach dieser das Chlorid eines Methyls, in welchem alle 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, ist Terchlormethylchlorid (Trichlormethylchlorid). Es ändert begreiflich nichts in der Sache, wenn man Ꞓ statt C_2 schreibt, das Aequivalent des Kohlenstoffs zu 12 nimmt.

Man erkennt, dass das Methylchlorid: C_2H_3Cl nicht das erste Glied der Reihe ist, sondern dass dasselbe selbst schon als Substitutionsproduct des leichten Kohlenwasserstoffs: C_2H_4 erscheint. In der That giebt man diesem Gase die Formel: $(C_2H_3)H$, nach welcher es Methylwasserstoff ist (Seite 1075), und wir haben gesehen, das durch Einwirkung von Chlor auf dasselbe Chlorkohlenstoff entsteht. Es ist möglich, dass sich unter Umständen zuerst Methylchlorid bildet.

Zur Zeit, wo man glaubte, dass der Schwefelkohlenstoff keine andere Formel als die Formel: CS_2 erhalten dürfe, wo man die Formel: C_2S_4 für unzulässig hielt, erregte die Entstehung unseres Chlorkohlenstoffs aus Schwefelkohlenstoff viel Aufsehen. Als Substitutionsproduct musste der aus Schwefelkohlenstoff erhaltene Chlorkohlenstoff die Formel: CCl_2 erhalten, während die anderen Bereitungsweisen desselben, wie wir gesehen haben, zu der Formel: C_2Cl_4 führen. Man hielt es daher für möglich, dass der aus Schwefelkohlenstoff dargestellte Chlorkohlenstoff nicht gleich sei dem aus Methylchlorid und Chloroform, oder dem aus leichtem Kohlenwasserstoffgas dargestellten Chlorkohlenstoffe, dass ersterer vielleicht nach der Formel: CCl_2, letzterer nach der Formel: C_2Cl_4 zusammengesetzt sei, dass also Polymerie stattfinde. In diesem Falle hätte das specif. Gewicht des Dampfs des aus Methylchlorid u. s. w. bereiteten Präparats doppelt so gross sein müssen, als das specif. Gewicht des Dampfs des aus Schwefelkohlenstoff bereiteten Präparats. Wie schon oben angeführt wurde (Seite 1109), ergab der Versuch diese Verschiedenheit nicht und es blieb nichts übrig als entweder zu sagen, dass aus CS_2 nicht ein entsprechender Chlorkohlenstoff, sondern der Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 entstehe, oder dass aus C_2H_4 und C_2H_3Cl, nicht C_2Cl_4, sondern $2CCl_2$ resultire. Giebt man dem Schwefelkohlenstoffe die Formel: C_2S_4, aus Gründen, die bei demselben erläutert wurden, so erfolgt natürlich auch aus dieser Formel die Formel: C_2Cl_4. Diese Formel giebt auch das Aequivalentvolumen 4, also das normale, während die Formel: CCl_2 das Aequivalentvolumen 2 giebt. Bei Verdoppelung des Atomgewichts, Aequivalents, des Kohlenstoffs wird die Formel: $ꞒCl_4$; sie giebt das normale Aequivalentvolumen 2.

Kohlenstoffsuperchlorür; Kohlenstoffsesquichlorid, Anderthalb-Chlorkohlenstoff; — Formel: C_2Cl_3 oder C_4Cl_6, oder aber: $ꞒCl_3$ oder $Ꞓ_2Cl_6$ (Dreifach Chlorkohlenstoff). — In 100: Kohlenstoff 10,14, Chlor 89,86.

Dieser starre, farblose, campherartig riechende Chlorkohlenstoff war die erste Verbindung des Kohlenstoffs mit Chlor, welche man kennen lernte; sie wurde von Faraday erhalten und zwar durch Einwirkung von Chlorgas auf das sogenannte Oel des ölbildenden Gases.

Es ist Seite 1080 gesagt worden, dass schweres Kohlenwasserstoffgas und Chlorgas, wenn man sie in einem Kolben zusammentreten lässt, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit geben, welche früher unter dem Namen Oel des ölbildenden Gases ging, jetzt Aethylenchlorid genannt wird.

Ihre Zusammensetzung ist: $(C_4H_4)Cl_2$. Es ist ferner a. a. O. gesagt worden, dass sich diese Verbindung bequemer durch Einleiten von schwerem Kohlenwasserstoffgas, oder von Leuchtgas, in Chlormischung darstellen lasse.

Giebt man von diesem Aethylenchlorid in einen geräumigen Kolben, oder Ballon, füllt man denselben mit Chlorgas [1]), und setzt man ihn, verschlossen, der Einwirkung von Sonnenlicht aus, so verschwindet die Farbe des Chlorgases, indem ein gleiches Volumen Chlorwasserstoffsäuregas an seine Stelle tritt. Entfernt man dies, durch Einblasen von Luft mittelst eines Blasebalgs, füllt man den Kolben von Neuem mit Chlorgas, stellt ihn in die Sonne, und wiederholt man diese Operationen, so lange noch Chlorwasserstoffsäure entsteht, so wird das Aethylenchlorid vollständig in eine farblose krystallinische Substanz umgewandelt, welche unser Chlorkohlenstoff, das Kohlenstoffsuperchlorür ist.

Liebig fand, dass die Wirkung des Lichts bei dem Processe durch Wärme ersetzt werden kann, denn es entsteht, nach ihm, das Kohlenstoffsuperchlorür eben so leicht, wenn man Chlorgas so lange durch das siedende Aethylenchlorid leitet, als noch Chlorwasserstoffsäuregas auftritt. Man operirt genau so, wie für die Darstellung von Kohlenstoffsuperchlorid aus Chloroform angegeben und bedient sich desselben Apparats (S. 1107). Das Product krystallisirt beim Erkalten, setzt sich auch schon während der Operation im Halse der Retorte ab.

Der chemische Process, welchem das Kohlenstoffsuperchlorür seine Entstehung aus Aethylenchlorid verdankt, ist ganz gleich dem Processe, welcher das Kohlenstoffsuperchlorid aus Methylchlorid liefert. Es wird in dem Aethylenchlorid nach und nach der Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht, indem gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure sich bildet; nämlich:

Aethylenchlorid	Erstes Product	Zweites Product	Drittes Product	Chlorkohlenstoff
$C_4H_4Cl_2$	$C_4{}^{H_3}_{Cl}Cl_2$	$C_4{}^{H_2}_{Cl_2}Cl_2$	$C_4{}^{H}_{Cl_3}Cl_2$	$C_4Cl_4Cl_2 = C_4Cl_6$

Man erkennt, dass dem Aethylenchlorid: $(C_4H_4)Cl_2$, der Aethylen-Wasserstoff: $(C_4H_4)H_2$, das ist der dem Kohlenstoffsuperchlorür proportionale Kohlenwasserstoff: C_4H_6 entspricht, wie dem Methylchlorid: $(C_2H_3)Cl$ der Methylwasserstoff: $(C_2H_3)H$, das leichte Kohlenwasserstoffgas entspricht. Der Kohlenwasserstoff: C_4H_6 ist nicht gekannt, eben so wenig das erste aus demselben entstehende gechlorte Product: $C_4{}^{H_5}_{Cl}$, aber wir kennen eine dem letzteren gleich zusammengesetzte, mit diesem isomere Verbindung, das Aethylchlorid: $(C_4H_5)Cl$, das Analogon vom Methylchlorid. Dies Aethylchlorid liefert nun bei der Behandlung mit Chlor gechlorte Producte, welche den aus Aethylenchlorid entstehenden gleich zusammengesetzt sind, und schliesslich resultirt ebenfalls Kohlenstoffsuperchlorür, unser Chlorkohlenstoff, nämlich:

Aethylchlorid	Erstes Product	Zweites Product	Drittes Product	Viertes Product	Chlorkohlenstoff
C_4H_5Cl	$C_4{}^{H_4}_{Cl}Cl$	$C_4{}^{H_3}_{Cl_2}Cl$	$C_4{}^{H_2}_{Cl_3}Cl$	$C_4{}^{H}_{Cl_4}Cl$	$C_4Cl_5Cl = C_4Cl_6$.

[1]) Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass man das Gas durch ein hinreichend langes Gasleitungsrohr auf den Boden des Kolbens leitet, so dass es allmälig die Luft aus dem Kolben verdrängt.

Wie man sieht, hat das erste Product gleiche Zusammensetzung mit dem Aethylenchlorid, denn jenes und dieses sind nach der empirischen Formel: $C_4H_4Cl_2$ zusammengesetzt; aber bemerkenswerth ist, dass beide nicht dieselben Körper, sondern ganz verschiedene Körper sind, z. B. ein verschiedenes specifisches Gewicht und einen verschiedenen Siedepunkt haben. So verhält es sich auch mit den übrigen, gleich zusammengesetzten Gliedern der beiden Reihen. Das zweite aus dem Aethylchlorid entstehende gechlorte Product hat gleiche Zusammensetzung mit dem ersten aus dem Aethylenchlorid entstehenden gechlorten Producte, beide sind: $C_4H_3Cl_3$; das dritte aus dem Aethylchloride sich bildende Product ist gleich zusammengesetzt dem zweiten aus dem Aethylenchloride sich bildenden Producte, beide sind $C_4H_2Cl_4$ u. s. fort; aber alle diese gleich zusammengesetzten Verbindungen sind nicht dieselben Körper. Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen specifischen Gewichte und Siedepunkte der Körper der beiden Reihen.

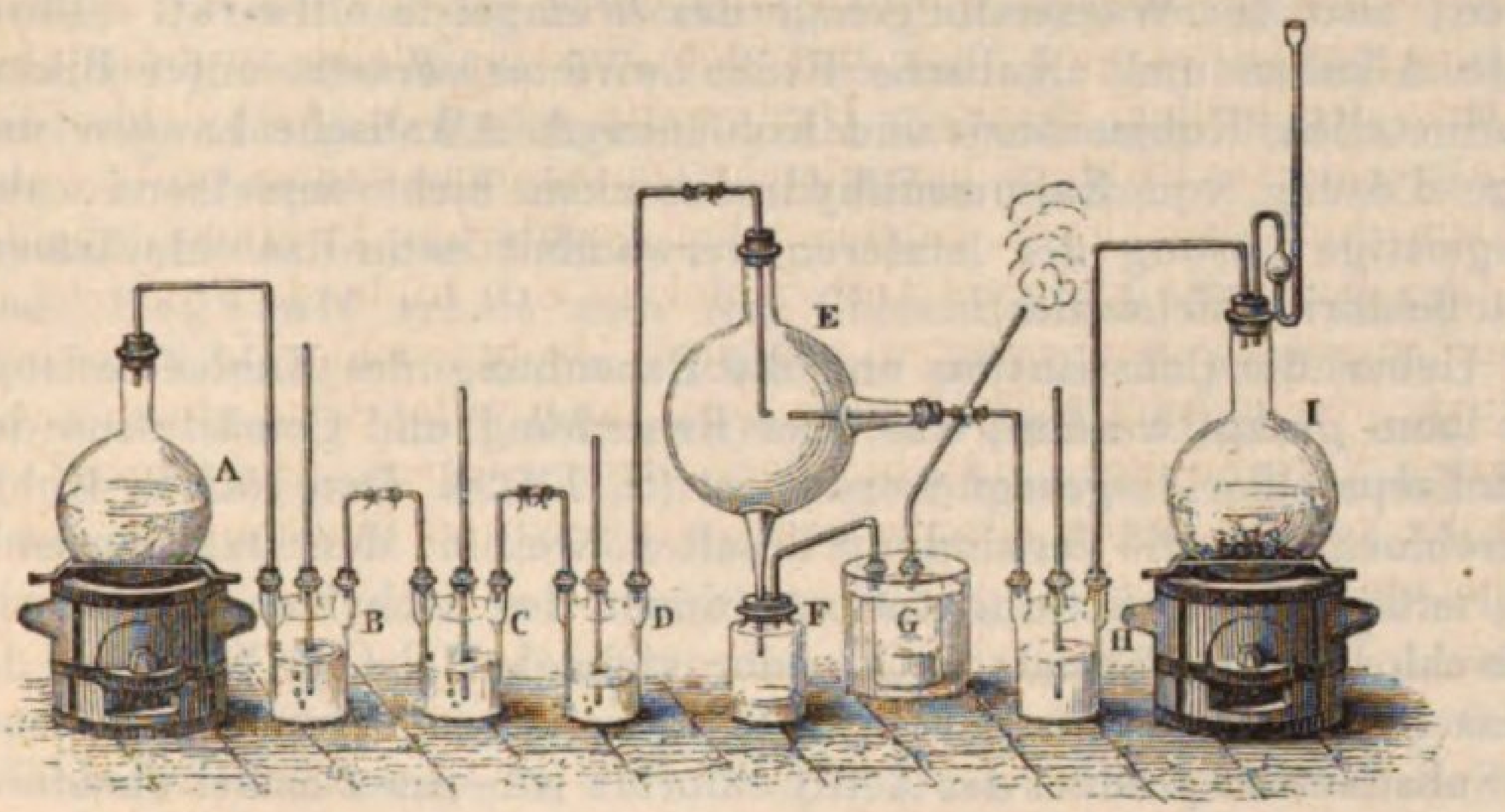
Empirische Formel	Producte aus Aethylchlorid		Aethylenchlorid und Producte daraus	
	Specif. Gew.	Siedepunkt	Specif. Gew.	Siedepunkt
$C_4H_4Cl_2$	1,174	64°	1,280	85°
$C_4H_3Cl_3$	1,372	75°	1,446	115°
$C_4H_2Cl_4$	1,530	102°	1,602	137°
$C_4H\ Cl_5$	1,644	146°	1,663	153°
C_4Cl_6	—	180°	—	180°

Wenn man berücksichtigt, dass der Kohlenwasserstoff: C_2H_4, das leichte Kohlenwasserstoffgas, bei der Einwirkung von Chlor dieselben gechlorten Producte liefert, welche das Methylchlorid: C_2H_3Cl liefert, so kann kein Zweifel darüber sein, dass die beiden Körper ein und derselben Reihe, nämlich der Methylreihe angehören. Deshalb wird das leichte Kohlenwasserstoffgas Methylwasserstoff genannt. Da nun aber das Aethylenchlorid: $C_4H_4Cl_2$, ganz andere gechlorte Producte giebt, als das Aethylchlorid: C_4H_5Cl, so muss man annehmen, dass es auch zwei verschiedene, noch unbekannte Kohlenwasserstoffe: C_4H_6 giebt, von denen der eine der Aethylenreihe angehört, Aethylenwasserstoff: $(C_4H_4)H_2$ ist, der andere der Aethylreihe angehört, Aethylwasserstoff: $(C_4H_5)H$ ist.

Ich hebe nochmals hervor, dass der Chlorkohlenstoff, welcher schliesslich aus dem Aethylchloride resultirt, derselbe ist, welcher aus dem Aethylenchloride erhalten wird, dass also auch das Aethylchlorid zur Darstellung dieses Chlorkohlenstoffs, des Kohlenstoffsuperchlorürs, dienen kann. Man bereitet das Aethylchlorid, das bei gewöhnlicher Temperatur (über 12° C.) gasförmig, dampfförmig ist, sehr einfach durch Erhitzen eines Gemisches von höchst concentrirter Salzsäure und Alkohol, oder dadurch, dass man trocknes Salzsäuregas (Chlorwasserstoffsäuregas) in eine erwärmte Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure leitet. Das auftretende Aethylchloridgas lässt man durch Wasser, dann durch concentrirte Schwefelsäure, dann wieder durch Wasser gehen, dann leitet man es in einen Ballon, durch eine seitliche Tubulatur, während durch eine entgegengesetzte Tubulatur das

gewaschene Chlorgas eintritt. Der Ballon muss, wenigstens zur Einleitung des Processes, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt werden. Fig. 245 zeigt einen für den Process geeigneten Apparat.

Fig. 245.



A ist der Kolben, welcher das Gemisch von Salzsäure und Alkohol enthält; die Flasche *B* enthält Wasser, die Flasche *C* concentrirte Schwefelsäure, die Flasche *D* Wasser. *E* ist der Ballon, in welchem das Aethylchlorid mit dem Chlorgase zusammentrifft, das in dem Kolben *I* entwickelt und in der Flasche *H* durch Wasser gewaschen wird. Die entstehenden gechlorten flüssigen Producte sammeln sich in *F* und in *G* an; sie werden später in einem geräumigen Ballon oder Kolben, oder in einer Retorte, der weitern Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, um sie in Kohlenstoffsuperchlorür umzuwandeln. Ist Aethylchlorid im Ueberschusse vorhanden, so entsteht vorzüglich das flüssige Product: $C_4H_4Cl_2$; dies löst Chlorgas reichlich auf, und bringt man die Lösung in Sonnenlicht, so entsteht ziemlich schnell Chlorkohlenstoff.

Ein anderer Weg zur Bereitung von Kohlenstoffsuperchlorür ist schon Seite 1109 erörtert worden. Leitet man den Dampf von Kohlenstoffsuperchlorid: C_2Cl_4 durch eine glühende Porzellanröhre, so entsteht, unter Freiwerden von Chlor, ein flüssiges Gemenge von Superchlorür: C_2Cl_3 und Chlorid: CCl, welches, in trocknem Chlorgase dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich fast augenblicklich in starres Superchlorür umwandelt (Regnault, Kolbe).

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Kohlenstoffsuperchlorür wird, zur Reinigung, mit Wasser abgespühlt, dann in Alkohol gelöst, und diese Lösung wird in Wasser getröpfelt, dem ein wenig Kalilauge zugesetzt ist. Es wird durch das Wasser gefällt; man wäscht es mit Wasser ab und trocknet es durch Pressen zwischen Fliesspapier. Es ist dann farblos, leicht zerreiblich, von campherartigem Geruche, fast geschmacklos. Der Schmelzpunkt liegt bei 160° C., der Siedepunkt bei 180° C. Das specifische Gewicht des Dampfs wurde von Regnault 8,15 gefunden, wonach 1 Vol. des Dampfs aus 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 3 Vol. Chlorgas gebildet ist; denn $0{,}830 + 7{,}35 = 8{,}18$ (siehe unten). Der Dampf verdichtet sich beim Erkalten zu Krystallen.

Von Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, fetten Oelen wird das Superchlorür reichlich gelöst, aus der Lösung in Weingeist und Aether kann es in bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Es ist schwer verbrennlich, brennt nur in der Weingeistflamme, wobei Chlorwasserstoffsäuredämpfe entstehen, also der Wasserstoffgehalt des Weingeists mitwirkt. Durch glühende Alkalien und alkalische Erden wird es zersetzt unter Bildung von Chlormetallen, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Alkalische Laugen und wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat wirken nicht zersetzend, aber eine weingeistige Lösung des letzteren verwandelt es in das chlorärmere Kohlenstoffchlorid (siehe dies).

Ueber die Constitution und die Benennung des Kohlenstoffsuperchlorürs kann gesagt werden, was über Benennung und Constitution des Kohlenstoffsuperchlorids gesagt worden ist (S. 1109). Den Namen Kohlenstoffsuperchlorür hat die Verbindung erhalten, weil sie dem Oxalsäureanhydrid: C_2O_3 entspricht. Als Substitutionsproduct des Aethylenchlorids erhält das Superchlorür die Formel: C_4Cl_6 oder vielmehr $(C_4Cl_4)Cl_2$, denn dann ist es das Chlorid eines gechlorten Aethylens, ist es Tetrachloräthylenchlorid. Als Substitutionsproduct des Aethylchlorids ist seine Formel ebenfalls C_4Cl_6 oder vielmehr: $(C_4Cl_5)Cl$, denn dann ist es Pentachloräthylchlorid. Es mag indess bemerkt werden, dass die Producte der Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl wahrscheinlich nicht mehr der Aethylreihe angehören, sondern einer andern Reihe, der Acetylreihe; das Dichloräthylchlorid: $C_4H_3Cl_3$ giebt z. B. mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat: essigsaures Kali und Chlorkalium.

Das oben angeführte specifische Gewicht des Superchlorürdampfs: 8,15, welches eine Verdichtung von 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 3 Vol. Chlorgas zu 1 Vol. Superchlorürdampf anzeigt, verlangt die Formel: C_4Cl_6, wenn das Aequivalentvolumen des Dampfs das normale, nämlich 4 sein soll. 4 Vol. Kohlenstoffdampf und 12 Vol. Chlorgas verdichten sich dann zu 4 Vol. Superchlorürdampf. Bei Verdoppelung des Atomgewichts des Kohlenstoffs wird diese Formel zu $\mathrm{\Theta}_2Cl_6$, welche das in diesem Falle normale Aequivalentvolumen 2 giebt.

Nach Regnault soll das specifische Gewicht des Dampfes des bei der Zersetzung von Kohlenstoffsuperchlorid durch Glühhitze entstehenden Kohlenstoffsuperchlorürs, nur halb so gross als das angegebene sein, nämlich 4,08. Ist dem wirklich so, so muss dies Superchlorür die Formel: C_2Cl_3 erhalten (= 4 Vol.) und die Verdichtung ist bei der Bildung desselben, aus Kohlenstoffdampf und Chlorgas, eine nur halb so grosse. Dies Superchlorür ist dann also nicht identisch mit dem aus Aethylenchlorid und Aethylchlorid bereiteten, es findet Polymerie zwischen beiden statt.

Kohlenstoffchlorid, Einfach-Chlorkohlenstoff. — Formel: CCl oder C_4Cl_4; oder aber: $\mathrm{\Theta}Cl_2$ oder $\mathrm{\Theta}_2Cl_4$ (Zweifach-Chlorkohlenstoff). — In 100: Kohlenstoff 14,47, Chlor 85,53.

Zur Darstellung dieses Chlorkohlenstoffs, einer ätherartig riechenden Flüssigkeit, leitet man langsam den Dampf von Kohlenstoffsuperchlorür, von starrem Chlorkohlenstoff, durch eine stark glühende Porzellanröhre oder Glasröhre, welche, zur Vergrösserung der Oberfläche, mit Porzellanstücken oder Glasstücken angefüllt ist, und lässt die Zersetzungsproducte, Kohlenstoffchlorid und Chlorgas, in eine durch Eis gekühlte Vorlage tre-

ten, in welcher sich das erstere zur Flüssigkeit verdichtet, während das letztere daraus entweicht. Meistens sind dem so erhaltenen Chloride noch Krystalle beigemengt — entweder unzersetztes Superchlorür oder Semichlorid (siehe dies) —, von diesen giesst man es ab, schüttelt es dann mit metallischem Quecksilber zur Entfernung des absorbirten Chlors und destillirt es bei gelinder Wärme, mit Zurücklassung der letzten Antheile, worin sich die weniger flüchtigen starren Verbindungen finden. Es ist rein, wenn ein Tropfen auf einem Uhrschälchen verdampft, ohne dass etwas Krystallinisches hinterbleibt.

Nach Regnault erhält man das Chlorid durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf das Superchlorür. Man setzt zu einer Lösung des Kohlenstoffsuperchlorürs in Alkohol, von einer Lösung des Sulfhydrats in Alkohol so lange hinzu, als sich noch Schwefelwasserstoff entwickelt, decantirt das Flüssige von dem ausgeschiedenen Chlorkalium und Schwefel und destillirt, wo eine Lösung des Chlorids in Alkohol übergeht. Durch Vermischen derselben mit Wasser wird das Chlorid ausgefällt. — Oder man destillirt ohne Weiteres das Superchlorür mit einer alkoholischen Lösung des Kaliumsulfhydrats, wo das Chlorid als ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit übergeht (Kolbe).

Nach Geuther [1]) wird Kohlenstoffsuperchlorür durch Wasserstoff *in statu nascendi* zu Kohlenstoffchlorid dechlorisirt. Man giebt das Superchlorür mit granulirtem Zink und Wasser in einen Kolben und setzt von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zu; in mehreren Stunden hat die Umwandlung stattgefunden. Man muss den Kolben möglichst kühl halten und öfters schütteln. Bemerkenswerth ist, dass bei dem Processe die Schwefelsäure nicht durch Salzsäure vertreten werden kann.

Das Kohlenstoffchlorid ist, wie gesagt, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Regnault fand das specifische Gewicht 1,62 bei 10° C., Geuther 1,612. Sein Siedepunkt liegt, nach Regnault, bei 122° C., nach Geuther bei 116,7° C. Das specifische Gewicht des Dampfes ist, nach Regnault, 5,82, wonach 1 Vol. des Dampfes aus 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Chlorgas gebildet wird, denn: $0,830 + 4,9 = 5,73$. Die Lösungsmittel verhalten sich gegen dasselbe wie gegen die anderen Chlorkohlenstoffe; es wird von Wasser nicht gelöst, reichlich aber von Alkohol, Aether, Oelen. In der Weingeistflamme lässt es sich entzünden und brennt, unter Bildung von Salzsäuredampf; aus der Flamme genommen erlöscht es. Durch erhitztes Kalium wird es zerlegt, es entsteht Chlorkalium und Kohle wird ausgeschieden. Alkalien und alkalische Erden wirken bei Glühhitze darauf, wie auf die anderen Chlorkohlenstoffe. Wird es, mit Chlorgas gesättigt, in einer Atmosphäre von Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt es sich rasch in starres Superchlorür.

Der Name Kohlenstoffchlorid soll andeuten, dass es die dem Kohlenstoffoxyde entsprechende Verbindung ist. Wäre die Formel für dasselbe: CCl, so würde das Aequivalentvolumen seines Dampfs 1 sein, denn die Formel entspricht 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Chlorgas, welche, wie oben gesagt, sich zu 1 Vol. verdichten. Soll das Aequivalentvolumen das normale, nämlich 4 sein, so muss die Formel: C_4Cl_4 geschrieben wer-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 212.

den. In der That scheint das Kohlenstoffchlorid der dem schweren Kohlenwasserstoffe, dem Aethylengase: C_4H_4 zugehörende Chlorkohlenstoff zu sein. Wenn man nämlich das Aethylenchlorid: $C_4H_4Cl_2$ in einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auflöst, so wird es augenblicklich zersetzt, indem eine Ausscheidung von Chlorkalium erfolgt und eine höchst flüchtige neue Verbindung in Lösung bleibt. Um diese zu erhalten, muss man die Lösung im Wasserbade gelinde erwärmen und die entweichenden Dämpfe durch einen Kugelapparat treten lassen, welcher mit einer Mischung aus Eis und Chlorcalcium umgeben ist. In diesem verdichtet sich eine höchst flüchtige Flüssigkeit, von schwach knoblauchartigem Geruche, welche schon unterhalb 0° C. siedet und deren Zusammensetzung der Formel: C_4H_3Cl entspricht. Die Verbindung ist, nach dieser Formel, Aethylengas, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, und das Aethylenchlorid erscheint als die Verbindung derselben mit Chlorwasserstoff: C_4H_3Cl, HCl. Bei der Einwirkung von Chlor auf diese Verbindung werden nach und nach auch die übrigen 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten, es resultiren $C_4H_2Cl_2$ und C_4HCl_3, und schliesslich entsteht C_4Cl_4, das ist Kohlenstoffchlorid.

Faraday giebt das specif. Gewicht des Kohlenstoffchlorids zu 1,55 an und den Siedepunkt zu 71 bis 77° C., also weit niedriger, als ihn Regnault und Geuther fanden. Möglich daher, dass zwei polymere Kohlenstoffchloride existiren.

Kohlenstoffsemichlorid, Halb-Chlorkohlenstoff, Kohlenstoffchlorür. — Formel: C_2Cl oder C_4Cl_2; oder $\text{Ɵ}Cl$ oder Ɵ_2Cl_2 (Einfach-Chlorkohlenstoff). — In 100: Kohlenstoff 25,3, Chlor 74,7.

Julin erhielt zufällig bei der Bereitung von Scheidewasser aus Salpeter und Fahluner Eisenvitriol in dem Vorstosse federartige Krystalle, von denen Faraday und Phillips ermittelten, dass sie Chlorkohlenstoff und zwar das Semichlorid seien. Das Chlor stammte aus dem Salpeter, der Kohlenstoff aus dem Gusseisen der Retorte her. Später gelang es Regnault, diesen Chlorkohlenstoff auf die Weise zu erhalten, dass er Kohlenstoffchlorid in Dampfform mehreremals durch eine hellrothglühende, mit Glasstücken gefüllte Glasröhre oder Porzellanröhre gehen liess. Er verdichtete sich dabei an der kälteren Stelle der Röhre in sehr feinen Krystallen und konnte durch Auflösen in Aether, Verdampfen und Sublimiren rein erhalten werden.

Das Semichlorid stellt zarte farblose Nadeln dar, welche in Wasser langsam zu Boden sinken. Es riecht eigenthümlich, dem Wallrath ähnlich, und ist ohne Geschmack. Bei 120° fängt es an zu sublimiren, ohne dass es vorher schmilzt. Uebrigens verhält es sich im Allgemeinen wie die übrigen Chlorkohlenstoffe. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist nicht bestimmt worden. Die Formel: C_2Cl ist die einfachste, welche sich aus der procentischen Zusammensetzung ableitet, und von derselben hat es die Namen erhalten. Die Chemiker, welche, wie in den anderen Chlorkohlenstoffen, 4 Aeq. Kohlenstoff darin annehmen, geben ihm die Formel: C_4Cl_2. Die Formeln werden zu $\text{Ɵ}Cl$ und Ɵ_2Cl_4, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppelt.

Es ist S. 1106 bemerkt worden, dass die Zahl der Chlorkohlenstoffe wahrscheinlich sehr gross sei, dass sich möglicherweise aus den verschie-

densten Kohlenwasserstoffen durch Substitution von Chlor für Wasserstoff, entsprechende Chlorkohlenstoffe gewinnen liessen. Ein solcher Fall von Substitution mag, als Beweis, noch eine Stelle finden. Wie aus dem schweren Kohlenwasserstoffgase, dem Aethylengase, bei der Einwirkung von Chlor zuerst die Verbindung $C_4H_4Cl_2$ das Aethylenchlorid, und aus diesem dann, durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor eine Reihe chlorreicherer Producte und schliesslich der Chlorkohlenstoff: C_4Cl_6 entsteht, so entsteht, nach Cahours [1]), bei der Einwirkung von Chlor auf den Kohlenwasserstoff: C_6H_6, welcher den Namen Propylen erhalten hat, zuerst das dem Aethylenchloride entsprechende Propylenchlorid: $C_6H_6Cl_2$. Aus diesem können dann chlorreichere, den Producten aus dem Aethylenchloride homologe Producte erhalten werden, und schliesslich kommt man zu dem Chlorkohlenstoffe: C_6Cl_8. Durch Einwirkung von Kali auf die Verbindung $C_6H_6Cl_2$ gelangte Cahours zu den Verbindungen: $C_6H_5Cl, C_6H_4Cl_2$ u. s. w., und schliesslich zu dem Chlorkohlenstoffe: C_6Cl_6. Ob dieser letztere identisch mit C_4Cl_4, ist aus der Abhandlung nicht zu ersehen.

Verbindung mit Chlor und Sauerstoff.

Lässt man zu Kohlenoxydgas ein gleiches Volumen trocknes Chlorgas treten, so bleiben die Gase im Dunkeln nur gemengt, setzt man aber das Gemenge den Sonnenstrahlen aus, so verbinden sich die Gase rasch, indess ohne Explosion; die grünlichgelbe Farbe des Chlors verschwindet und das Volumen wird auf die Hälfte reducirt. Auch im zerstreuten Lichte erfolgt die Vereinigung, aber langsam.

Der Versuch wird, nach Regnault, am besten auf folgende Weise ausgeführt. Man macht einen Ballon völlig luftleer, lässt hierauf trocknes Kohlenoxydgas in denselben treten, bis der Druck genau dem halben Atmosphärendrucke entspricht, bis also das Quecksilber in einer mit dem Ballon in Verbindung gesetzten Röhre 14 Zoll hoch steht, und führt dann Chlorgas zu, bis der Druck im Inneren des Ballons genau dem Drucke der Atmosphäre entspricht, also das Quecksilber in der Röhre völlig bis zum Niveau des Quecksilbers in dem zur Absperrung dienenden Gefässe herabgesunken ist. Man hat dann gleiche Volumina der Gase in dem Ballon. Nachdem die chemische Vereinigung durch das Sonnenlicht herbeigeführt worden ist, beträgt der Druck im Ballon wiederum nur eine halbe Atmosphäre, steigt also das Quecksilber in der Barometerröhre wiederum auf 14 Zoll, ein Beweis, dass eine Verdichtung bis zur Hälfte des Volumens stattgefunden hat.

Die entstandene gasförmige Verbindung enthält daher in 1 Vol.: 1 Vol. Kohlenoxydgas und 1 Vol. Chlorgas und ihr specifisches Gewicht berechnet sich hiernach zu 3,417, nämlich:

1 Vol. Kohlenoxydgas	0,967
1 Vol. Chlorgas	2,450
1 Vol. des Gases. . . .	3,417

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 182.

Nach **Hofmann** [1]) lässt sich die Verbindung bequemer durch Einleiten von Kohlenoxydgas in Antimonsuperchlorid ($SbCl_5$) darstellen; dies giebt an das Kohlenoxyd Chlor ab, wird zu Antimonsuperchlorür: ($SbCl_3$).

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Gas ist farblos, riecht stechend sauer, erstickend, reizt die Augen zu Thränen, wird von Alkohol absorbirt, indem eine ätherartige Verbindung entsteht, zerlegt sich mit Wasser in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure und giebt mit Basen Kohlensäure-Salze und Chlormetalle. Gepulverte Metalle entziehen ihm das Chlor und es bleibt Kohlenoxydgas.

J. **Davy**, der Entdecker dieser gasförmigen Verbindung, nannte sie, wegen ihrer Entstehung durch den Einfluss von Licht: **Phosgengas** (von φῶς, Licht, und γεννάω, ich erzeuge). Die empirische Formel für dieselbe ist: $COCl$ oder $ȻƟCl_2$. Sie gehört zu den, Chlor und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, welche wir bei Stickstoff, Schwefel, Selen, Phosphor kennen gelernt haben und für ihre Constitution gilt das dort Gesagte. (Vergl. z. B. S. 736 und 907). Sie kann als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor betrachtet werden, als $(CO)Cl$ oder $(ȻƟ)Cl_2$ und erhält dann den Namen **Chlorkohlenoxyd**. Nimmt man $ȻƟ$ für das Radical der Kohlensäure, für Carbonyl, so ist sie **Carbonylchlorid**. Sie lässt sich auch für Kohlensäure(anhydrid) nehmen, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, für **Chlorkohlensäure**: C_{Cl}^{O} oder $Ȼ_{Cl_2}^{Ɵ}$. — Ihr Verhalten gegen Wasser und Basen rechtfertigt, nach **Berzelius**, die Ansicht, dass sie eine Verbindung von Kohlensäure und Kohlensuperchlorid sei, den Formeln: CCl_2, CO_2 oder $ȻCl_4, ȻƟ_2$ entsprechend, zu welchen man durch Verdoppelung der vorigen Formeln gelangt. Sie wird dann **kohlensaures Kohlenstoffsuperchlorid** oder **Kohlenstoffacisuperchlorid** genannt.

Sehr bemerkenswerth ist die Wechselwirkung zwischen Phosgengas und Ammoniakgas. Die beiden Gase geben nämlich, vollkommen trocken zusammengebracht, Chlorammonium und Harnstoff ($C_2O_2Cl_2$ und $4\,H_3N = 2\,H_4NCl$ und $C_2H_4N_2O_2$) [2]).

Verbindungen mit Chlor, Schwefel und Sauerstoff.

Solche Verbindungen sind mehrere gekannt; man pflegt sie als Verbindungen von Säuren des Schwefels (Anhydriden) mit Chlorkohlenstoffen zu betrachten.

Wenn man Schwefelkohlenstoff mit ohngefähr 16 Thln. eines Gemenges aus concentrirter Salzsäure und Salpetersäure übergiesst und das Gefäss, unvollkommen verschlossen, stehen lässt, so verwandelt er sich, nachdem er zuerst röthlich gelb, dann dickflüssiger und heller geworden, nach 2 bis 3 Wochen in eine weisse, krystallinische, campherähnliche Verbindung, welche nach der empirischen Formel: CSO_2Cl_2 oder $ȻSƟ_2Cl_4$ zusammengesetzt ist. Man schreibt die Formel: CCl_2, SO_2 oder $ȻCl_4, SƟ_2$ und nennt die Verbindung **schwefligsaures Kohlenstoffsuperchlorid**.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 139; auch Natanson, Bd. XCVIII, S. 289. — [2]) Natanson, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 288.

Sie wurde von Berzelius und Marcet entdeckt, von Kolbe [1]) ausführlich studirt.

Schneller bildet sich die Verbindung beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgase. Sie tritt deshalb immer in grösserer oder geringerer Menge auf, wenn bei der Darstellung von Kohlenstoffsuperchlorid aus Schwefelkohlenstoff das Chlorgas nicht vollkommen trocken ist (Seite 1108).

In reichlicher Menge lässt sich die Verbindung, nach Kolbe, auf folgende Weise erhalten. Man füllt eine geräumige, etwa 6 Litre (12 Pfd.) fassende Glasflasche, bis zur Hälfte mit einer Chlormischung aus Braunstein und Salzsäure, giesst etwa 50 Grammen Schwefelkohlenstoff hinzu und verschliesst die Flasche rasch mit einem Glasstöpsel. Man überlässt dann das Gemenge an einem kühlen Orte einige Tage sich selbst, und setzt es später, unter öfterm Umschütteln, noch mehrere Tage lang einer Temperatur von 30° C. aus, im Sommer am besten im Sonnenschein, bis der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs in die Verbindung umgewandelt ist. Durch einen Zusatz von 100 bis 200 Grm. käuflicher Salpetersäure wird die Bildung derselben bedeutend befördert. Lüftet man von Zeit zu Zeit den Stöpsel, so ist ein Zerspringen der Flasche nicht zu befürchten. Der ganze Inhalt der Flasche wird alsdann in einen geräumigen Glaskolben übergefüllt und aus dem Oelbade destillirt, wobei man die flüchtigen Producte den bekannten Röhren-Kühlapparat, mit sehr weiter, am untern Ende nicht umgebogener Glasröhre, passiren lässt. Zuerst geht unzersetzter Schwefelkohlenstoff über, gemengt mit einer übelriechenden gelblichen Flüssigkeit; darauf destillirt die Verbindung und wird in der Kühlröhre condensirt, aus der sie nach beendeter Destillation von den Wänden leicht abgelöst werden kann. Der Schwefelkohlenstoff liefert mehr als das Doppelte seines Gewichts von der Verbindung. Chlorgas entweicht bei der Destillation nicht.

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid besitzt im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit Campher. Es fängt bei 125° C. an zu schmelzen, siedet bei 170° C. und kann sowohl für sich als mit Wasser destillirt werden. Es sublimirt in verschlossenen Gefässen, wie Campher, und giebt kleine, farblose, durchsichtige, diamantglänzende, rhombische und sechsseitige Tafeln. Im feuchten Zustande sind die Krystalle weiss, undurchsichtig und bilden, gleich den Eisblumen gefrorener Fensterscheiben, blumenartige Verzweigungen, welche keine bestimmte Krystallform erkennen lassen. Der Geruch ist eigenthümlich und höchst charakteristisch. Der Dunst reizt die Augen zu Thränen und erregt in grosser Menge eingeathmet ein unerträgliches Kratzen im Schlunde.

In Wasser und Säuren ist das schwefligsaure Kohlensuperchlorid unlöslich, aber Wasser zerlegt es allmälig unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure, deshalb röthet es auch im feuchten Zustande das Lackmuspapier. Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele so wie Schwefelkohlenstoff lösen es auf; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser unverändert abgeschieden. Die frisch bereitete weingeistige Lösung wird durch Silbersolution sogleich nur wenig getrübt, allmälig aber erfolgt Fällung von Chlorsilber. Es erträgt eine ziemlich hohe

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 148.

Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; erst in dunkler Rothglühhitze, wenn es in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre geleitet wird, zerfällt es in Kohlenstoffsemichlorid, Chlor und schweflige Säure: 2 (CCl_2, SO_2) geben C_2Cl und 3 Cl und 2 SO_2. Mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure erhitzt giebt es kohlensaures Kohlensuperchlorid, schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure: 2 (CCl_2, SO_2) und 2 (HO, SO_3) geben CCl_2, CO_2 und 2 SO_2 und 2 HCl.

Wird das schwefligsaure Kohlenstoffsuperchlorid mit Kalilauge übergossen und bei gelinder Wärme damit digerirt, so resultirt eine neutrale Lösung eines Salzes, das beim Eindampfen der Lösung krystallisirt und nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein ist. Die Mutterlauge enthält Chlorkalium und etwas schwefelsaures Kali. Kolbe [1]), der Entdecker des Salzes, hat ihm die Formel: $KaO, C_2Cl_3{}^\frown S_2O_5 + 2$ aq. gegeben, welche es als das Kalisalz von, mit Kohlenstoffsuperchlorür gepaarter Unterschwefelsäure erscheinen lässt, als chlorkohlenunterschwefelsaures Kali. Die Art und Weise der Entstehung des Salzes ergiebt sich aus folgender Gleichung:

2 (CCl_2, SO_2) und 2 (KaO, HO) geben: $KaO, C_2Cl_3{}^\frown S_2O_5 + 2$ aq. und KaCl.

Das Salz verträgt eine Temperatur von beinahe 300° C., ohne Zersetzung zu erleiden; stärker erhitzt zerfällt es gerade auf in schweflige Säure und kohlensaures Kohlenstoffsuperchlorid, welche entweichen, und in Chlorkalium:

$KaO, C_2Cl_3{}^\frown S_2O_5$ giebt: 2 SO_2 und CCl_2, CO_2 und KaCl.

Auf gleiche Weise wie das Kalisalz lässt sich das Barytsalz durch Digeriren des schwefligsauren Kohlenstoffsuperchlorids mit Barytwasser darstellen, wobei indess eine nicht unbeträchtliche Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt stattfindet. Durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung ist das Barytsalz rein zu erhalten.

Das Barytsalz dient zur Gewinnung der Säure im freien Zustande, des Säurehydrats. Man fällt nämlich aus einer Lösung desselben den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, entfernt einen etwaigen Ueberschuss von Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und schafft schliesslich das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas fort. Wird die so erhaltene Säurelösung eingedampft, so schiessen kleine Prismen an, welche nach dem völligen Eintrocknen eine undurchsichtige, äusserst zerfliessliche Masse bilden. Diese ist die wasserhaltige Chlorkohlenunterschwefelsäure: $HO, C_2Cl_3{}^\frown S_2O_5 + 2$ aq. Auffallend ist die Beständigkeit, welche die Unterschwefelsäure durch den Paarling erlangt hat. Die Chlorkohlenunterschwefelsäure verträgt anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure, ohne verändert zu werden. Sie ist eine sehr starke Säure, welche selbst aus Chloriden Salzsäure entwickelt. Diejenigen Salze, welche nicht auf angegebene Weise zu erhalten stehen, lassen sich leicht direct aus Säure und Base darstellen. In Bezug auf das Verhalten der Säure gegen Wasserstoff *in statu nascendi* und gegen den galvanischen Strom muss ich auf Kolbe's Abhandlung verweisen.

Wenn man durch eine weingeistige Lösung des schwefligsauren Kohlenstoffsuperchlorids einen Strom schwefliger Säure leitet, so tritt bald

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 157.

ein Punkt ein, wo durch Wasser keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit enthält dann, ausser freier schwefliger Säure, welche durch Erwärmen ausgetrieben werden kann, Salzsäure, Schwefelsäure und eine neue Verbindung, nämlich schwefligsaures Kohlenstoffchlorid: CCl, SO_2. Dieselben Producte entstehen, wenn man das schwefligsaure Kohlenstoffsuperchlorid mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser anhaltend digerirt. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

CCl_2, SO_2 und SO_2 und $2\,HO$ geben: CCl, SO_2 und HO, SO_3 und HCl.

Das schwefligsaure Kohlenstoffchlorid hat sich so leicht veränderlich erwiesen, dass es nicht isolirt werden konnte. Die Lösung desselben ist geruchlos und geschmacklos und lässt sich nicht concentriren. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht kohlensaures Kohlenstoffsuperchlorid; eine kleine Menge der Lösung erfüllt einen grossen Raum mit den Dämpfen dieses Zersetzungsproductes. Die wässerige Lösung wird durch Chlor gefällt, es scheidet sich nämlich regenerirtes schwefligsaures Kohlenstoffsuperchlorid als weisser copiöser Niederschlag aus (Kolbe)

Verbindungen mit Stickstoff.

Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich nicht direct mit einander vereinigen, aber auf indirectem Wege und unter Mitwirkung von gewissen anderen Körpern sind Verbindungen zu erhalten, in denen man Kohlenstickstoffe anzunehmen berechtigt ist. Der interessanteste dieser Kohlenstickstoffe ist der nach der Formel: C_2N oder ƑN zusammengesetzte; er ist nämlich, seinem chemischen Verhalten nach, ein zusammengesetztes Radical und zwar ein dem Chlor, Brom und Jod analoger Salzbilder (Halogen), bildet mit Metallen Salze (Haloidsalze), mit Wasserstoff eine Säure (Wasserstoffsäure), mit Sauerstoff eine Säure (Sauerstoffsäure) und gleicht den einfachen Salzbildern noch in anderer Weise.

Zusammengesetzte Radicale erhalten bekanntlich besondere Namen; das der Formel: H_4N entsprechende, metallähnliche Radical wird, wie wir wissen, nicht Stickstoffwasserstoff, sondern Ammonium genannt, um an die chemische Aehnlichkeit desselben mit Kalium, Natrium etc. zu erinnern; unserem, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicale ist der Name Cyan gegeben worden, der es als ein nichtmetallisches Radical bezeichnen soll. Weshalb es diesen Namen erhalten, wird sich unten finden. Das Ammonium und seine Verbindungen werden in den Lehrbüchern der Chemie gleich einem Metalle und dessen Verbindungen abgehandelt (Seite 470 und II, 2. Seite 417), eben so werden nun auch Cyan und dessen Verbindungen, in derselben Weise wie Chlor, Brom und Jod und deren Verbindungen abgehandelt.

Da das Cyan ein kohlenstoffhaltiges Radical ist, so gehört es streng genommen der organischen Chemie an (S. 1034), es erhält hier, im Lehrbuche der anorganischen Chemie, seine Stelle, weil manche seiner Verbindungen zu den Verbindungen gehören, mit denen man sich beim Studium der Chemie möglichst bald bekannt machen muss (a. a. O.). Zugefügt sind

diejenigen, Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen, welche sich ihm ungezwungen anschliessen, nicht wohl davon getrennt werden können. Unter diesen giebt es Verbindungen, worin sich die beiden Elemente in demselben Verhältnisse finden, wie im Cyan und die doch nicht entschieden als Cyanverbindungen erscheinen. In manchen dieser Verbindungen können Radicale angenommen werden, die mit dem Cyan polymer sind, z. B. C_4N_2 ($Є_2N_2$) und C_6N_3 ($Є_8N_2$), in anderen, Radicale, welche neben den Elementen des Cyans noch Schwefel, Selen oder Metalle enthalten.

Cyan.

Zeichen: Cy. Formel: C_2N oder C_2N oder ЄN; Aequivalent, Atomgewicht: 26 oder 325. — In 100: Kohlenstoff 46,1, Stickstoff 53,9. — Specifisches Gewicht des Gases, berechnet, 1,7967 (Luft = 1), 1,625 (Sauerstoffgas = 1), 26 (Wasserstoffgas = 1).

Im Jahre 1815 erkannte Gay-Lussac, bei einer Untersuchung über die Säure, welche unter dem Namen Blausäure schon länger bekannt war, die chemische Aehnlichkeit dieser Säure mit der Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) und Jodwasserstoffsäure. Er bewies, dass der Blausäuredampf, wie das Chlorwasserstoffsäuregas und das Jodwasserstoffsäuregas, in 1 Volumen $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas enthält, zeigte, dass das Radical der Blausäure, das ist der in dieser Säure mit Wasserstoff verbundene Körper, mit Kalium eine dem Chlorkalium und Jodkalium ganz analoge Verbindung, nämlich ein Salz bildet, und sprach bestimmt aus, es finde nur der Unterschied statt, dass das Radical der Blausäure zusammengesetzt sei, während Chlor und Jod einfache Radicale seien [1]). So sehen wir hier zuerst die Worte: „zusammengesetztes Radical" in dem Sinne gebraucht, in welchem sie noch jetzt gebraucht werden, nämlich zur Bezeichnung einer Verbindung, die fähig ist, die Rolle eines einfachen Körpers zu spielen, die im Stande ist, einen einfachen Körper, ein Element, zu vertreten. Es gelang auch dem berühmten Chemiker, das zusammengesetzte Radical abzuscheiden und zwar auf dem Wege, welcher noch jetzt dazu dient, nämlich durch Erhitzen seiner Verbindung mit Quecksilber. Er ermittelte ferner die Zusammensetzung, die Eigenschaften, das Verhalten des Radicals, auf eine Weise, die als Vorbild für chemische Untersuchungen dienen kann, und nannte es *Cyanogène* (*κυάνεος*, blau; *γεννάω*, ich erzeuge), weil es in dem Berlinerblau, einer bekannten Farbesubstanz, vorkommt, von welchem auch die Blausäure ihren Namen erhalten hatte. Im Deutschen ist das Wort *Cyanogène* zu Cyan abgekürzt worden [2]).

Das Cyan ist im freien Zustande ein farbloses Gas. Wie schon oben angedeutet, können Kohlenstoff und Stickstoff auf keine Weise direct zu freiem Cyan verbunden werden. Die Bildung von Cyan ist fast immer an das Vor-

[1]) Chem. Wörterbuch von Klaproth u. Wolff. Supplementbd. I, S. 310 u. f.

[2]) Man hat versucht, das Wort durch Blaustoff zu verdeutschen, wie man Oxygène, Hydrogène, Nitrogène zu Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff verdeutscht hat; glücklicherweise ist der Versuch misslungen. Es wäre sehr zu wünschen, die Verdeutschung hätte auch bei Oxygène, Hydrogène und Nitrogène nicht Eingang gefunden.

handensein, oder gleichzeitige Auftreten, eines Körpers geknüpft, mit welchem dasselbe eine, unter den betreffenden Umständen beständige Verbindung zu geben vermag. In den meisten Fällen ist dieser Körper ein Alkalimetall (auch Ammonium) oder Erdalkalimetall, seltener ist es Wasserstoff; es resultiren daher meistens zunächst Cyanmetall (auch Cyanammonium) oder Cyanwasserstoff. Als die wichtigsten oder interessantesten Bildungsweisen des Cyans sind die folgenden zu betrachten.

Wenn man Stickstoffkohle, das ist Kohle aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen, z. B. aus Gelatine, Horn, Fleisch, Blut (Seite 1008 u. 1013), mit Kalium glüht, so entsteht Cyankalium. Das Kalium veranlasst nämlich, durch sein prädisponirendes Vereinigungsstreben, dass der Kohlenstoff und Stickstoff der Kohle zu Cyan zusammentreten, mit welchem sich das Metall verbindet. Um diese Bildungsweise des Cyans zu zeigen, bringt man das Kalium und die gepulverte Kohle in eine unten zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt die Stelle, wo die Substanzen sich befinden, über einer Lampe. Sobald das Kalium schmilzt, wird eine Feuererscheinung sichtbar, die wahrscheinlich davon herrührt, dass ein Theil des Metalls auf Kosten des Sauerstoffs der Kohle verbrennt, hierauf erhitzt man die Masse zum Glühen und erhält sie einige Zeit glühend. Es findet sich dann Cyankalium in derselben. Anstatt der Kohle aus stickstoffhaltigen Substanzen kann man auch diese Substanzen selbst nehmen, in vollkommen ausgetrocknetem Zustande.

Um nun darzuthun, dass Cyankalium entstanden, wirft man den unteren Theil der Röhre, nach dem Erkalten, in Wasser; das Cyankalium löst sich, die überschüssige Kohle bleibt ungelöst und kann durch Filtriren entfernt werden. Enthält die geglühte schwarze Masse noch unverändertes Kalium, so entzündet sich dies beim Einwerfen der Röhre ins Wasser und verbrennt zu Kalihydrat, das ebenfalls in Lösung geht. Zu der Lösung giebt man einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul), welcher etwas Eisenchloridlösung zugemischt ist, rührt tüchtig um und macht die Flüssigkeit durch Salzsäure schwach sauer. Sie färbt sich dadurch grünblau oder blaugrün und nach längerem Stehen lagert sich ein dunkelblauer Niederschlag ab, welcher Berlinerblau ist, eine Verbindung von Cyan und Eisen.

Es leuchtet ein, dass bei dem hohen Preise des Kaliums, dies Metall zur Gewinnung von Cyan, als Cyankalium, nicht anwendbar ist. Man kommt aber zu demselben Resultate, wenn man anstatt des Kaliums die Materialien nimmt, welche Kalium liefern. Wird kohlensaures Kali, das mit Kohle innig gemengt ist, heftig geglüht, so verbindet sich der Kohlenstoff der Kohle mit dem Sauerstoffe des Kalis, und mit der Hälfte des Sauerstoffs der Kohlensäure zu Kohlenoxyd und das Kalium wird reducirt (KaO, CO_2 und 2 C geben: 2 CO und Ka). Ist nun die Kohle stickstoffhaltig und ist sie im Ueberschusse vorhanden, so veranlasst das Kalium *in statu nascendi* die Bildung von Cyankalium, wie vorhin beschrieben. Bei der Anwendung von stickstoffhaltigen Substanzen, anstatt der Stickstoffkohle, verkohlen diese begreiflich zuerst und dann wirkt die Kohle; unter Umständen, die wir später kennen lernen werden, kann dann aber auch noch auf andere Weise Cyankalium entstehen.

Durch vorstehenden Process wird am häufigsten das Cyan derjenigen

Cyanverbindung erzeugt, welche man fabrikmässig bereitet und welche den Ausgangspunkt zur Darstellung aller anderen Cyanverbindungen bilden. Diese Verbindung ist das schön krystallisirende gelbe Salz, das den Namen Blutlaugensalz führt, ein Doppelsalz aus Cyankalium und Cyaneisen, nach der Formel: 2 KaCy, FeCy + 3 aq. zusammengesetzt (Kaliumeisencyanür [1]). Man schmilzt kohlensaures Kali (gereinigte Pottasche) und trägt in das schmelzende Salz die gepulverte Kohle von wollenen Lumpen, Lederabfällen, Klauen, Hufen etc. ein, oder diese Substanzen selbst, nebst Eisen in hinreichender Zertheilung (Drehspähnen u. s. w.), digerirt die ausgeschöpfte Schmelze mit Wasser und verdampft die entstandene klare Lauge zur Krystallisation [2]). Die schliesslich bleibende Mutterlauge wird eingedampft und die bleibende Salzmasse (Blausalz) beim Schmelzen zugesetzt. Der Process ist bei Kaliumeisencyanür ausführlich beschrieben; es mag aber schon hier bemerkt werden, dass die Schmelze, ohngeachtet des Zusatzes von Eisen, kein Blutlaugensalz enthält, sondern Cyankalium, dass das Blutlaugensalz erst bei der Digestion der Schmelze mit Wasser entsteht, durch Einwirkung des Eisens, oder von Schwefeleisen, auf das Cyankalium (z. B. FeS und 3 KaCy geben: KaS und 2 KaCy, FeCy). Das Schwefeleisen resultirt aus der Zersetzung von anderen schwefelhaltigen Verbindungen der Schmelze durch das angewandte Eisen, unter anderen des Schwefelkaliums des Blausalzes, des Mutterlaugensalzes.

Dass die Schmelze nicht selbst schon Blutlaugensalz enthält, geht daraus hervor, dass dies Salz beim Schmelzen zersetzt wird, dabei geschmolzenes Cyankalium liefert, unter Abscheidung von kohlenstoffhaltigem Eisen, entstanden aus dem Eisencyanür. Es drängt sich hier die Frage auf, weshalb man die Schmelze nicht unmittelbar auf Cyankalium verarbeitet, ein Salz, das jetzt ausgedehnte Anwendung erleidet. Die Antwort ist leicht gegeben; das Cyankalium, so beständig beim Schmelzen, wird beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung ausserordentlich leicht zersetzt, krystallisirt auch nicht, kann also von den anderen, in der Schmelze vorhandenen leicht löslichen Verbindungen nicht durch Krystallisation getrennt werden. Die Lösung des Blutlaugensalzes bleibt beim Eindampfen völlig unverändert, das Salz wird dabei nicht zersetzt und krystallisirt aus der Lösung in schönen grossen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren leicht vollkommen rein erhalten werden. Wie bei vielen anderen Verbindungen, muss man die Darstellung einer reinen Cyanverbindung auf einem Umwege erreichen, weil sie sich auf directem Wege nicht erreichen lässt.

Wie der Stickstoff der Stickstoffkohle wird auch der Stickstoff des Ammoniaks sehr leicht zur Bildung von Cyan disponirt. Leitet man Ammoniakgas über glühende Kohlen (Holzkohlen), die sich in einer Porzellanröhre befinden, so treten als Producte der Wechselwirkung, nach Langlois, Cyanammonium und Wasserstoff auf:

$$2\,H_3N \text{ und } 2\,C \text{ geben: } H_4N, C_2N \text{ und } 2\,H$$

$$\text{oder } 2\,H_3N \text{ und } \mathrm{C\!\!\!-} \text{ geben: } \underbrace{H_4N, \mathrm{C\!\!\!-}N}_{AmCy} \text{ und } 2\,H$$

[1]) Von einer anderen Ansicht über die Constitution des Salzes wird später die Rede sein. — [2]) Der Name Blutlaugensalz rührt davon her, dass das Salz zuerst mittelst Blutkohle erhalten wurde.

Nach Kuhlmann sollte die Bildung von Cyanammonium nicht unter Freiwerden von Wasserstoffgas, sondern unter Auftreten von leichtem Kohlenwasserstoffgas erfolgen, aber Weltzien [1]), der die Richtigkeit dieser Beobachtung aus mehreren Gründen bezweifelte, fand, wie Langlois, nur Wasserstoffgas und ausserdem Stickstoffgas, welches letztere auf eine Zersetzung des Ammoniaks in seine Elemente deutet. Die Ausbeute an Cyanammonium war sehr gering.

Die Bildung von Cyan unter diesen Umständen war schon früher von verschiedenen Chemikern beobachtet worden, aber man nahm die auftretende Cyanverbindung für Cyanwasserstoff. Streng genommen ist diese Annahme auch richtig, denn da Cyanammonium in höherer Temperatur in Cyanwasserstoff und Ammoniak zerfällt, dissociirt wird, so kann es nur entstehen, wenn man die bei dem Processe auftretenden flüchtigen Producte in eine kalt gehaltene Vorlage leitet.

Wird anstatt der Kohle ein poröses Gemenge von fein zertheilter Kohle und kohlensaurem Kali (z. B. geglühter Weinstein) angewandt, wird über ein solches Gemenge Ammoniakgas bei starker Glühhitze geleitet, so resultirt Cyankalium, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$H_3N \text{ und } 2\,C \text{ und } KaO, CO_2 \text{ geben: } KaC_2N \text{ und } HO \text{ und } 2\,H \text{ und } CO_2$$
$$\text{oder } 2\,H_3N \text{ u. } 2\,\text{C} \text{ und } Ka_2\text{C}\text{O}_3 \text{ geben: } \underbrace{2\,Ka\text{C}N}_{KaCy} \text{ und } H_2\text{O} \text{ und } 4\,H \text{ und } \text{C}\text{O}_2$$

Die Zersetzung, wenn sie so vorgeht, zeigt die Wirkung, welche der Ueberschuss des einen oder anderen Gases bei dergleichen Processen ausübt, denn Cyankalium, in einem Strome Wasserdampf erhitzt, giebt Ammoniak und kohlensaures Kali ($2\,KaC_2N$ und $6\,HO = 2\,(KaO, CO_2)$ und $2\,H_3N$) [2]). Da jetzt Ammoniak in sehr bedeutender Menge als Nebenproduct in den Gasanstalten fällt, so muss dieses Verfahren für die Praxis geeignet sein. Man mengt das Kohlensäure-Salz mit Kohlenpulver, Sägespähnen, Pech und Theer, um beim Glühen eine poröse Masse zu erhalten. Da Eisen hier nicht vorhanden ist, so wird die Lauge mit Eisen oder passenden Eisenverbindungen digerirt, um Blutlaugensalz zu bilden. Wendet man kohlensaures Natron oder kohlensauren Baryt anstatt des kohlensauren Kalis an, so entstehen begreiflich Cyannatrium oder Cyanbarium.

Die Bildung von Cyankalium bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle wurde schon von Scheele beobachtet. Als er nämlich in glühenden verkohlten Weinstein Stücken Salmiak so brachte, dass sie auf den Boden des Tiegels kamen, und den Tiegel noch einige Zeit glühte, gab die Masse beim Auslaugen mit Wasser eine Lauge, in welcher er das Vorhandensein der färbenden Materie des Berlinerblaues dadurch erkannte, dass sie mit Eisenvitriol und Säure Berlinerblau lieferte. Setzt man einer Schmelze aus kohlensaurem Kali und Stickstoffkohle, stickstoffhaltige organische Substanzen zu, dieselben rasch unterrührend, so muss das aus den letzteren

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CXXXII, S. 224.

[2]) Anderes bekanntes Beispiel: Eisen wird durch Wasserdampf oxydirt, Eisenoxyd durch Wasserstoff desoxydirt.

sich entwickelnde Ammoniak ebenfalls zur Bildung von Cyankalium beitragen. Jedenfalls sind aber diese Substanzen vollkommen ausgetrocknet anzuwenden, sonst wird der auftretende Wasserdampf sehr nachtheilig wirken (siehe oben).

Kuhlmann fand, dass ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas, wenn es über erhitzten Platinschwamm geleitet wird, Wasser und Cyanammonium liefert:

$$2\,H_3N \text{ und } 2\,CO \text{ geben: } H_4N, C_2N \text{ und } 2\,HO$$
$$\text{oder } 2\,H_3N \text{ und } \mathrm{ꞒΘ} \text{ geben: } H_4N, \mathrm{Ꞓ}N \text{ und } H_2\Theta.$$

Dieselben Producte erhielt Kuhlmann, als er in gleicher Weise ein Gemenge von einem gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Kohlenwasserstoffgas oder Alkoholdampf, der Wirkung von Platinschwamm aussetzte. Die Bildung von Cyan in diesem Falle gründet sich darauf, dass unter den fraglichen Verhältnissen die Oxyde und Säuren des Stickstoffs mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen Ammoniakgas liefern (Seite 471).

Bei den vorstehend betrachteten Bildungsweisen des Cyans ist es der Stickstoff einer Stickstoffverbindung (der Stickstoffkohle oder des Ammoniaks), welcher das Cyan giebt. Es war längere Zeit zweifelhaft, ob auch der freie Stickstoff, das Stickgas der atmosphärischen Luft, zur Bildung von Cyanverbindungen dienstbar gemacht werden könne, ob z. B. kohlensaures Kali, gemengt mit stickstofffreier Kohle, beim Glühen in Stickstoffgas Cyankalium liefere. Versuche von Desfosses und Fownes sprachen für die Bildung von Cyan unter diesen Umständen; Desfosses gab an, dass Stickstoffgas, wenn es in sehr hoher Temperatur mit Holzkohle und einem feuerbeständigen Alkali zusammentreffe, in grosser Menge aufgenommen werde, unter Bildung von Cyanalkalimetall, und Fownes sagte, dass ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Zuckerkohle, das in einer Porzellanröhre in einem Strome Stickstoffgas geglüht werde, eine cyanhaltige Masse liefere [1]). Andere Chemiker vermochten indess auf diese Weise kein Cyan oder doch nur zweifelhafte Spuren zu erhalten [2]).

Jetzt ist diese Entstehungsweise des Cyans zur Gewissheit geworden. Bunsen und Playfair [3]) und dann Rieken [4]) haben dargethan, dass kohlensaures Kali, innig mit Kohle gemengt, in einem Strome Stickstoffgas bei der Reductions-Temperatur des Kaliums geglüht, vollständig in Cyankalium verwandelt wird. Das Fehlschlagen vieler früheren derartigen Versuche hat seinen Grund darin, dass die Temperatur nicht hinreichend hoch war. Es liegt auf der Hand, dass man den Process zur fabrikmässigen Bereitung von Cyanverbindungen empfohlen und auch angewandt hat, aber allgemeiner hat er noch nicht Eingang finden können [5]). Ich will bemerken, dass man, für den Process, der Luft auf die Weise den freien Sauerstoff entzieht, dass man sie über glühende Kohlen leitet; es resultirt wesentlich ein Gemenge von Stickstoffgas und Kohlenoxydgas. Nach Marguerite und Sourdeval liefert Baryt mit Kohle gemengt, in der Luft geglüht, besonders leicht Cyanbarium [6]).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 412. — [2]) Ebend, Bd. XXVI, S. 413. — [3]) Ebend.. Bd. XLII, S. 397. — [4]) Ebend. Bd. LXXIX, S. 77. — [5]) Comptes rendus 1848. Bd. XXVI, S. 203, enthält auch Historisches. Dingler's polyt. Journ. Bd. XCV. S. 293; Bd. CIV, S. 446; Bd. CVII. S. 238. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 192.

Die Bildung von Cyan aus dem Stickstoffgase lässt jetzt das Auftreten von Cyankalium in den Hohöfen, den Oefen zum Ausschmelzen des Eisens aus Eisenerzen, nicht mehr auffallend erscheinen, das vielfach beobachtet worden ist [1]). Man pflegte gewöhnlich den Stickstoffgehalt der Kohlen oder den Ammoniakgehalt der Eisenerze als Ursache dieser Cyanbildung anzunehmen, aber schon Redtenbacher sprach vermuthungsweise aus, der Stickstoff der Gebläseluft könne dieselbe veranlassen und Bunsen und Playfair [2]) bewiesen, dass die Verhältnisse im Hohofen der Art sind, dass das Ammoniak bei der Bildung des Cyans nicht thätig sein kann.

Von grossem wissenschaftlichem Interesse ist das Auftreten von Cyan bei der Zersetzung mancher organischen Substanzen. Ameisensaures Ammon enthält genau die Elemente von Cyanwasserstoffsäure und Wasser; wird dasselbe in einer Retorte bis zu 200° C. erhitzt, so findet in der That die Umsetzung seiner Elemente in diese beiden Verbindungen statt, es destillirt wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) über:

$$H_4NO, C_2HO_3 \text{ giebt: } HC_2N \text{ und } 4\,HO$$
$$\text{oder } \mathrm{C}H(H_4N)\Theta_2 \text{ giebt: } \underbrace{H\mathrm{C}N}_{HCy} \text{ und } 2\,H_2\Theta$$

Man beachte, dass das Cyan hier nicht an ein Metall, sondern an Wasserstoff gebunden auftritt. Unter den Producten, welche Harnstoff, Harnsäure und ähnliche Substanzen beim Erhitzen liefern, finden sich ebenfalls Cyanverbindungen, vielleicht auch freies Cyan, und oxalsaures Ammon zerfällt in Cyan und Wasser beim Erhitzen in verschlossenen Röhren (siehe unten). Manche natürliche organische Verbindungen lassen sich als Verbindungen des Cyans betrachten.

Es ist schon oben angeführt worden, dass das Quecksilbercyanid (HgCy) beim Erhitzen Cyan ausgiebt und dass man auf diese Weise das Cyan isolirt. Wie nämlich Quecksilberoxyd in erhöhter Temperatur in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, so zerfällt das Quecksilbercyanid beim Erhitzen in Quecksilber und Cyangas, wenigstens zum grossen Theil. Man bringt das gepulverte Cyanid in eine kleine Retorte, in derem Halse eine Gasleitungsröhre befestigt ist und erhitzt es allmälig und mässig stark über einer Lampe. In der Wölbung der Retorte setzt sich metallisches Quecksilber ab, das Cyan entweicht und ist über Quecksilber aufzufangen, da es von Wasser reichlich absorbirt wird. Auf dem Boden der Retorte bleibt ein schwarzer Rückstand, von welchem später die Rede sein wird (siehe Paracyan). Anstatt der Retorte kann auch eine Glasröhre dienen (Seite 127, Fig. 9). Das anzuwendende Quecksilbercyanid muss vollkommen ausgetrocknet sein, weil das Vorkommen von Feuchtigkeit Veranlassung giebt zur Bildung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure, und es darf nichts von der Verbindung des Cyanids mit dem Oxyde (basisches Cyanid) enthalten, weil sich sonst dem Cyangase Kohlensäuregas und Stickstoffgas beimengt. Man erhält das Cyanid leicht in aus-

[1]) Clark: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 124. Zinken und Bromeis, Ebend. Bd. XXV, S. 246. Redtenbacher, Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. XLVII, S. 150. Smith, Chem. Centralblatt 1865, S. 767.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 396.

gezeichneten Krystallen durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure und Abdampfen.

Kemp hat empfohlen, zur Darstellung des Cyans, anstatt des Quecksilbercyanids, ein inniges Gemenge aus 2 Thln. vollkommen getrocknetem Blutlaugensalze und 3 Thln. Quecksilberchlorid in einer Retorte zu erhitzen. Dies Gemenge enthält ebenfalls Quecksilbercyanid, da sich das Cyankalium des Blutlaugensalzes und das Quecksilberchlorid zu Chlorkalium und Quecksilbercyanid umsetzen. Berzelius macht darauf aufmerksam, dass das Eisencyanür des Blutlaugensalzes beim Erhitzen zerlegt werde, mit Hinterlassung von Kohleneisen, also unter Entwickelung von Stickstoffgas, dass also dem so erhaltenen Cyangase dies Stickstoffgas beigemengt sein müsse, und er räth deshalb an, für das Blutlaugensalz reines Cyankalium zu nehmen.

Cyansilber giebt beim Glühen die Hälfte seines Cyans aus (s. Paracyan).

Das Cyangas ist farblos, riecht eigenthümlich stechend, reizt heftig Nase und Augen. Sein specif. Gewicht ist von Gay-Lussac 1,8 gefunden worden.

Es gehört zu den durch Kälte und Druck ziemlich leicht zu verflüssigenden Gasen. Das flüssige Cyan ist farblos, nicht mischbar mit Wasser, hat das specif. Gewicht 0,866. Die Spannkraft seines Dampfes beträgt bei 17° C. etwa 4 Atmosphären, bei 0° C. ohngefähr $2^1/_2$ Atmospären, bei — 20° C. 1 Atmosphäre. Man erhält also das flüssige Cyan, wenn man Cyangas durch eine auf etwa — 30° C. erkaltete U-förmige Röhre leitet, oder wenn man es mittelst einer Pumpe in eine Röhre presst, bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung eines Druckes von etwa 5 Atmosphären. Am bequemsten lässt es sich in einer Faraday'schen Röhre darstellen (Seite 451); man bringt in den einen Schenkel der Röhre Cyanquecksilber und erhitzt dies, nachdem die Röhre zugeschmolzen ist, bis zur Zersetzung, während man den anderen Schenkel der Röhre in einer Kältemischung erkältet. Bei einer Temperatur von — 34,4° C. erstarrt das flüssige Cyan zu einer krystallinischen Masse [1]).

Wasser nimmt ohngefähr sein $4^1/_2$ faches Volumen Cyangas auf, Alkohol das 23fache Volumen, Aether das 5fache. Die Lösungen färben sich sehr bald braun, in Folge einer Zersetzung, von welcher unten die Rede sein wird.

Das Gas erträgt hohe Temperatur ohne zersetzt zu werden; lässt man aber anhaltend elektrische Funken durch das Gas schlagen, so scheidet sich Kohle aus, und ein dem angewandten Volumen Gas gleiches Volumen Stickstoffgas bleibt zurück. Ueber glühendes Eisen geleitet, wird es in gleicher Weise zersetzt.

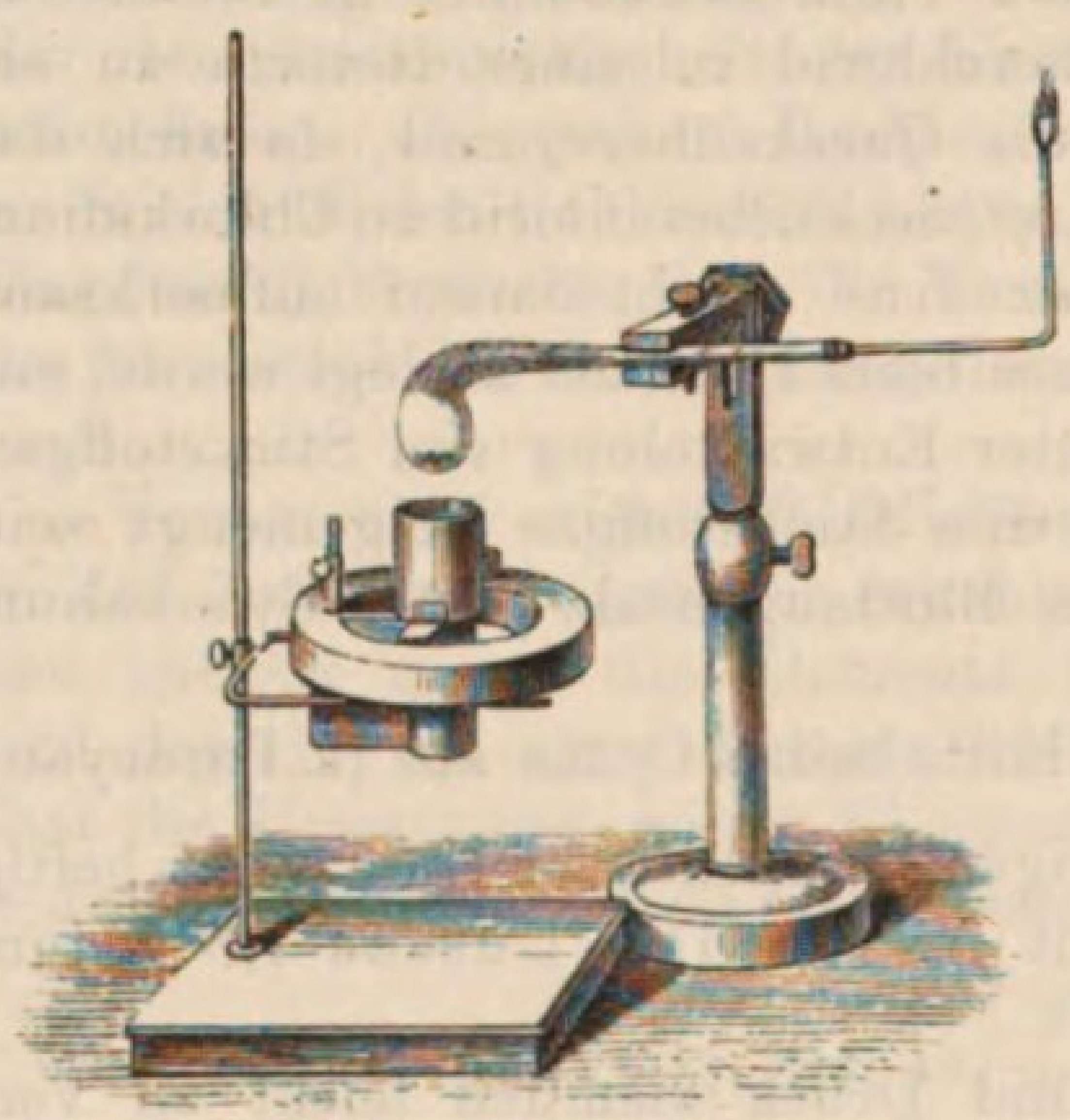
Es ist brennbar, verbrennt mit sehr charakteristischer purpurfarbener, bläulich gesäumter Flamme zu Kohlensäure, unter Freiwerden von Stickstoffgas. Um diese Flamme zu zeigen, erhitzt man Cyanquecksilber mässig in einer kleinen Retorte, in derem Halse eine Glasröhre befestigt ist, und zündet das Gas an (Fig. 246 a. f. S.).

Mit Sauerstoffgas gemengt explodirt das Gas durch den elektrischen Funken äusserst heftig; der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlensäure und der Stickstoff wird frei. Die Verbrennung des Kohlenstoffs ist aber

[1]) Bunsen, Faraday, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 158.

eine unvollständige; soll sie vollständig sein, so muss man dem Gemenge Knallgas zusetzen (Bunsen). Auch heisser Platinschwamm vermag die Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoffe herbeizuführen (Wöhler). Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, giebt das Cyangas gleichfalls ein Gemenge von Kohlensäuregas und Stickstoffgas. Dass kleine Mengen des Stickstoffs bei allen diesen Processen zugleich mit dem Kohlenstoffe oxydirt werden, liegt auf der Hand.

Fig. 246.



Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Cyangas, aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht im Sonnenlichte ein ölartiges und starres Zersetzungsproduct (Serullas).

Das Cyan giebt sich als Salzbilder dadurch zu erkennen, dass es sich direct mit Kalium und Natrium zu Cyankalium und Cyannatrium verbindet. Man braucht nur ein Stückchen der Metalle in einer gebogenen Röhre in Cyangas, das sich über Quecksilber befindet, gelinde zu erwärmen (Seite 427), um die Vereinigung unter Lichtentwickelung eintreten zu sehen. Mit anderen Metallen verbindet sich das Cyan nicht direct, und mit Wasserstoff giebt es nicht direct Cyanwasserstoffsäure.

Auch gegen die Lösungen von alkalischen Basen verhält sich das Cyan wie ein Salzbilder, z. B. wie Chlor; leitet man nämlich Cyangas in solche Lösungen, so entstehen Cyanmetall (Cyanid) und Cyansäure-Salz. Ein Theil des Cyans wird indess dabei zersetzt; die Lösungen färben sich braun. Wird das Gas über glühendes kohlensaures Kali geleitet, so entsteht, unter Entweichen von Kohlensäure, ein geschmolzenes Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali (Wöhler).

Mit Ammoniakgas bildet das Cyangas einen weissen Nebel, der bald verschwindet, indem sich auf die Wand des Gefässes eine braune Substanz ablagert. Von Ammoniakflüssigkeit wird das Cyangas sehr begierig aufgenommen, aber auch hier bildet sich sehr bald diese braune Substanz und die Flüssigkeit enthält dann Cyanammonium, oxalsaures und kohlensaures Ammon und Harnstoff. Dieselben Zersetzungsproducte sind es, welche in der wässerigen Lösung des Cyangases allmälig entstehen (siehe oben). Von der braunen Substanz wird später die Rede sein (siehe Paracyan).

Die Zusammensetzung des Cyans kann durch Verpuffen des Gases mit mehr als dem doppelten Volumen Sauerstoffgas im Eudiometer ermittelt werden, aber sehr genaue Resultate werden nicht erhalten, weil bei dem Verpuffen des Gemenges, dem man Knallgas zusetzen muss, um die Verbrennung des Kohlenstoffs vollständig zu machen, ein Theil des Stickstoffs oxydirt wird (siehe oben). Die Menge des Knallgases braucht nicht gemessen zu werden, da dasselbe nach dem Verpuffen flüssiges Wasser liefert. Man bestimmt, nach der Verpuffung, die Menge der entstandenen

Kohlensäure, indem man diese durch Kalilauge wegnimmt. Die Hälfte des Volumens des Kohlensäuregases ist Kohlenstoffdampf. Der Rückstand ist Stickstoffgas und überschüssig zugesetztes Sauerstoffgas. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, lässt man Wasserstoffgas zutreten und, nachdem man gemessen, den elektrischen Funken durchschlagen; $^1/_3$ des verschwundenen Volumens ist Sauerstoffgas. Dies abgezogen von dem Volumen des Gemenges aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas ergiebt die Menge des ersteren. Man erfährt so, annähernd, dass 1 Vol. Cyangas 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickstoffgas einschliesst.

Genau lässt sich die Zusammensetzung des Cyangases durch Verbrennen mit Kupferoxyd ermitteln. Man füllt dazu eine an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Kupferoxyd, zur Hälfte mit metallischem Kupfer (Drehspähnen), verbindet die Röhre an der Seite, wo das Kupferoxyd liegt, mit einer kleinen Retorte, worin sich trocknes Cyanquecksilber, zur Entwickelung des Cyangases befindet, und befestigt in der andern Oeffnung der Röhre mittelst eines durchbohrten Korkes ein Gasleitungsrohr, um die auftretenden gasförmigen Zersetzungsproducte in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke leiten zu können [1]. Man erhitzt nun zunächst die Röhre zum Glühen und zersetzt dann das Cyanquecksilber durch vorsichtiges Erhitzen, um einen langsamen Strom Cyangas zu erhalten. Der Sauerstoff des Kupferoxyds verbrennt den Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Stickstoff wird frei. Ein Theil des letzteren verwandelt sich indess leicht in Stickstoffoxyd; um dies zu zersetzen und ein reines Gemenge von Kohlensäuregas und Stickstoffgas zu erhalten, befindet sich eben metallisches Kupfer im vordern Theile der Röhre, an dies giebt das Stickstoffoxyd seinen Sauerstoff ab. Das anfangs auftretende Gas lässt man entweichen, weil es natürlich mit der Luft des Apparats gemischt ist; erst wenn man annehmen kann, dass diese völlig ausgetrieben, fängt man das Gas auf.

Bringt man in das erhaltene Gas Kalilauge, so werden $^2/_3$ des Volumens absorbirt, ein Beweis, dass das Gas auf 2 Vol. Kohlensäuregas 1 Vol. Stickstoffgas enthält. 2 Vol. Kohlensäure sind aber gleich 1 Vol. Kohlenstoffdampf und das Cyangas enthält daher auf 1 Vol. Kohlenstoffdampf 1 Vol. Stickstoffgas. Ob und welche Verdichtung bei der Vereinigung stattgefunden hat, lässt sich leicht finden. Es wiegt:

1 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8293
1 Vol. Stickstoffgas	0,9674
Summa der Gewichte	1,7967

Das specifische Gewicht, das Gewicht von 1 Vol. des Cyangases ist, wie oben angegeben, 1,8 gefunden worden. Man ersieht, dass diese Zahl genau gleich ist der Summe der Gewichte von 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickstoffgas, dass also 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickstoffgas 1 Vol. Cyangas bilden, dass also Verdichtung in dem Verhältnisse von 2 : 1 bei der Vereinigung stattfindet. Dies ist eine Ausnahme von der Regel, dass gleiche Volumina von Gasen und Dämpfen sich ohne Verdichtung verbinden; aber eben durch diese Ausnahme stellt sich das

[1]) Wird in dem, Fig. 123 S. 439 abgebildeten Apparate die U-förmige Röhre durch die kleine Retorte mit Cyanquecksilber ersetzt, so hat man den Apparat.

Cyan als ein dem Chlor, Brom, Jod analoges Radical dar, als einwerthiges Radical, dessen Molekül von 2 Vol. gebildet wird. Es ist wohl überflüssig, darauf hinzuweisen, dass das Resultat der oben beschriebenen Verpuffung des Cyangases mit Sauerstoffgas ebenfalls erwiesen hat, dass 1 Vol. Cyangas 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickstoffgas enthält.

Wenn $C = 6 = 1$ Vol., so ist bekanntlich $N = 14 = 2$ Vol.; die einfachste Formel, welche sich daher für das Cyan ableitet, ist: C_2N. Sie repräsentirt 2 Vol., wie Cl, Br, J 2 Vol. repräsentiren.

Wenn $Ꞓ = 12 = 1$ Vol., so ist bekanntlich $N = 14 = 1$ Vol.; die Formel also $ꞒN$. Sie repräsentirt 1 Vol., wie Cl, Br, J unter dieser Annahme 1 Vol. repräsentiren.

Die Formel: $ꞒN$ lässt erkennen, weshalb das Cyan den Charakter eines einwerthigen Radicals hat. Ꞓ ist vierwerthig (vieräquivalentig, vieratomig, Seite 93); in seiner Verbindung mit dem dreiwerthigen N sind drei seiner Affinitäten gesättigt, es bleibt also noch eine Affinität zu sättigen übrig. So sind im Allgemeinen zusammengesetzte Radicale Verbindungen mit ungesättigten Affinitäten.

Das Auftreten von Cyan und Wasser bei der Zersetzung von oxalsaurem Ammon durch Erhitzen (S. 1128) giebt Veranlassung zu einer besonderen Anschauung von der Constitution des Cyans. Wenn unter amidartigen Verbindungen im engeren Sinne (im Gegensatz zu den Amidbasen, den Aminen) solche Verbindungen verstanden werden, welche man aus der Vereinigung von Ammoniak mit Sauerstoffsäuren unter Ausscheidung von Wasser hervorgehend sich denken kann, also z. B. aus Ammoniumsalzen durch Austreten von Wasser, zu welchem das Ammonium den Wasserstoff liefert, so ist das Cyan eine amidartige Verbindung und zwar das Nitril der Oxalsäure, da aller Wasserstoff des Ammoniums des Salzes als Wasser ausgetreten ist: $H_4NO, C_2O_3 - 4\,HO = C_2N$ oder: $(H_4N)_2\,Ꞓ_2Ɵ_4 - 4\,H_2Ɵ = Ꞓ_2N_2$ (Seite 480). Die letztere Formel wird typisch geschrieben: $\overset{VI}{Ꞓ_2}\}N_2$; in derselben ist $Ꞓ_2$ ein sechswerthiges Radical, aus dem Seite 94 angegebenen Grunde. Von den acht Affinitäten, welche 2 Ꞓ innewohnen, werden nämlich zwei bei der Vereinigung zu $Ꞓ_2$ ausgeglichen [1]).

Die Salze, welche das Cyan mit den Metallen bildet, sind den Chlormetallen, Brommetallen u. s. w. (Chloriden, Chlorüren, Bromiden, Bromüren) analog zusammengesetzt und werden deshalb entsprechend Cyanmetalle (Cyanide, Cyanüre) genannt. Dem Chlorkalium: KaCl, entspricht das Cyankalium: KaCy; dem Chlorsilber: AgCl, das Cyansilber: AgCy; dem Quecksilberchlorid: HgCl, das Quecksilbercyanid: HgCy; dem Goldchlorür:

[1]) Beiläufig will ich hier bemerken, dass stets je 2 HO austreten, wenn Amide aus Ammoniumsalzen entstehen, was dafür spricht, dass dem Wasser die Formel: H_2O_2 oder $H_2Ɵ$ zu geben ist. Die Ammoniumsalze der einbasischen Säuren enthalten 4 H im Ammonium; treten 2 H als Wasser aus, so entsteht das Amid der Säure, treten 4 H aus, das Nitril. Imide dieser Säuren kann es nicht geben. In den Ammoniumsalzen der zweibasischen Säuren sind 8 H im Ammonium vorhanden; die Möglichkeit, dass resp. 2, 4, 6 oder 8 H als Wasser austreten, liegt vor, aber gewöhnlich tritt auch hier entweder die Hälfte (4 H) oder der ganze Wasserstoff (8 H) aus. Eine Verschiedenheit der entstehenden Verbindungen wird nun dadurch begründet, dass die Salze dieser Säuren entweder neutrale oder saure sind; die ersteren liefern resp. Amide und Nitrile, die letzteren Aminsäuren und Imide.

AuCl, das Goldcyanür: AuCy; dem Goldchlorid: Au_2Cl_3, das Goldcyanid: Au_2Cy_3 [1]).

In dem Cyansilber sind mit 108 Silber (1 Aeq.) 26 Cyan verbunden, 108 Silber geben nämlich 134 Cyansilber, das Aequivalent des Cyans ist also 26, übereinstimmend mit obiger Formel: C_2N oder ЄN für das Cyan.

Die Cyanide der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle sind in Wasser löslich, die letzteren kennt man sogar nur in Lösung. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Die Cyanide und Cyanüre der Erzmetalle sind unlöslich in Wasser, mit wenigen Ausnahmen; Quecksilbercyanid und Goldcyanid z. B. sind löslich. Die Cyanide mancher Erzmetalle haben indess noch nicht erhalten werden können; auch die Cyanide der Erdmetalle sind noch unbekannt.

Nur die Alkalimetalle lassen sich direct mit Cyan vereinigen (siehe oben); dass man aber die Cyanide derselben nicht auf diese Weise darstellt, bedarf kaum der Erwähnung. Auf welchem Wege man zu Cyankalium kommt, ist oben ausführlich erläutert worden, eben so, dass man das entstandene zunächst in Cyaneisenkalium verwandelt. Wird dies Salz vollständig entwässert und dann in einem Tiegel geschmolzen, so erleidet das Cyaneisen Zersetzung, es sinkt kohlenstoffhaltiges Eisen zu Boden, von welchem das unzersetzt schmelzende Cyankalium abgegossen werden kann (siehe Cyankalium). Alle übrigen gekannten Cyanmetalle werden durch Wechselzersetzung, mittelst Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) oder Cyankalium und der Oxyde oder Salze (namentlich Essigsäure-Salze) der betreffenden Metalle erhalten. So löst sich Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure zu Quecksilbercyanid (HgO und HCy geben: HgCy und HO), so fällen Blausäure und Cyankaliumlösung aus Silbersalzlösungen Cyansilber.

Die Cyanide der Alkalimetalle ertragen bei gehindertem Zutritt von Luft und bei Ausschluss von Wasser Schmelzhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, wie sich aus der Bildungsweise des Cyankaliums ergiebt. Bei Zutritt von Luft geschmolzen, nehmen sie Sauerstoff auf; es entstehen Cyansäure-Salze. Die Cyanide der Erzmetalle werden sämmtlich beim Erhitzen oder Glühen zerstört; sie zerfallen in Cyan und Metall oder geben Stickstoff und Kohlenstoffmetall, oder liefern noch andere Zersetzungsproducte (siehe Paracyan) [2]).

So beständig die Cyan-Alkalimetalle beim Schmelzen unter den angegebenen Umständen sind, so leicht werden sie in Lösung zersetzt. Erhitzt und kocht man die Lösungen, so entweicht Ammoniak und die rückstän-

[1]) Das Wort Cyanür sollte nur gebraucht werden, wenn die Verbindung dem Chlorür, resp. Oxydul entspricht, sämmtliche den Chloriden, resp. Oxyden entsprechende Cyanmetalle sollten Cyanide genannt werden. Es ist deshalb nicht zu billigen, wenn man von Cyanüren der Alkalimetalle redet, natürlich auch nicht, wenn man von Chlorüren, Bromüren, Jodüren dieser Metalle spricht. Leider ist dies aber sehr üblich. Die Namen Cyankalium, Cyansilber u. s. w. sollen anzeigen, dass nur eine Verbindung des Cyans mit den betreffenden Metallen gekannt ist. Man darf diese Namen nicht durch Kaliumcyanür und Silbercyanür ersetzen, wohl aber durch Kaliumcyanid und Silbercyanid, denn die Verbindungen entsprechen dem Kaliumoxyd und Silberoxyd. Unpassend ist der Name Cyanquecksilber, obgleich nur eine Verbindung des Cyans mit Quecksilber gekannt ist. Da es nämlich ein Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, ein Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid giebt, so weiss man nicht, ob die Verbindung dem Chlorür (Oxydul) oder Chlorid (Oxyd) entspricht. Richtig ist, zu sagen Quecksilbercyanid.

[2]) Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 80.

dige Flüssigkeit enthält Ameisensäure-Salz; z. B. KaC_2N und 4 HO geben: KaO, C_2HO_3 und H_3N. Anfangs tritt auch Blausäure auf, indem Alkalihydrat entsteht (KaC_2N und 2 HO geben: KaO, NO und HCy). Die schwächsten Säuren entwickeln aus diesen Cyanmetallen Cyanwasserstoffsäure; daher riechen sie und ihre Lösungen nach Cyanwasserstoffsäure, indem die Kohlensäure der Luft zersetzend wirkt, und beim Verdampfen ihrer Lösungen bleibt kohlensaures Kali zurück. Die Cyanide der Erzmetalle werden zwar durch Wasserstoffsäuren leicht zersetzt, nicht aber durch verdünnte Sauerstoffsäuren.

Bemerkenswerth ist die Neigung der Cyanide der Erzmetalle, mit den alkalischen Cyaniden, namentlich den Cyaniden der Alkalimetalle lösliche und meist krystallisirbare Doppelcyanide zu bilden. Cyansilber, Goldcyanür, Cyanzink, Cyancadmium, Kupfercyanür, Eisencyanür, sämmtlich unlöslich in Wasser, werden von Cyankaliumlösung (auch von Lösungen anderer alkalischer Cyanide) mit Leichtigkeit gelöst. Deshalb verschwinden die Niederschläge, welche durch Cyankaliumlösung in Lösungen von Salzen der Erzmetalle, z. B. in Lösungen von Silberoxyd-, Zinkoxyd-, Cadmiumoxyd-, Nickeloxydul-, Eisenoxydul-Salzen hervorgebracht werden, auf Zusatz eines Ueberschusses der Cyankaliumlösung. Selbst manche Metalloxyde, Schwefelmetalle werden von Cyankaliumlösung aufgenommen, in Folge der Bildung von solchen Doppelcyaniden, indem gleichzeitig Wasserstoff frei wird oder Kali oder Schwefelkalium entstehen.

Die Mehrzahl der auf diese Weise zu erhaltenden Doppelcyanide besteht aus je einem und einem Aequivalente der Cyanide. Das Doppelcyanid aus Cyankalium und Cyansilber (Cyansilberkalium, Kaliumsilbercyanid) entspricht z. B. der Formel: KaCy, AgCy, und analoge Zusammensetzung haben die Doppelcyanide von Cyankalium und Cyanzink, Cyannickel, Cyancadmium. Aber das Doppelcyanid von Cyankalium und Eisencyanür, Kaliumeisencyanür, ist nach der Formel: 2 KaCy, FeCy zusammengesetzt, es ist, wasserhaltig, das früher erwähnte Blutlaugensalz.

Wie das Kaliumeisencyanür hinsichtlich seiner Zusammensetzung von den übrigen genannten, und den diesen analogen Doppelcyaniden abweicht, so weicht es auch von diesen hinsichtlich des chemischen Verhaltens ab. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumsilbercyanid, Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumnickelcyanür u. s. w. eine Säure, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, so wird das Cyankalium zerlegt, Cyanwasserstoffsäure frei, und das andere Cyanmetall (das sogenannte negative, im Gegensatz zu dem Cyankalium, dem positiven Cyanmetalle) abgeschieden, z. B.:

$$HO, SO_3 \text{ und } KaCy, AgCy \text{ geben: } KaO, SO_3 \text{ und } HCy \text{ und } AgCy.$$

Diese Doppelcyanide verhalten sich also gegen Säuren wie analoge Doppeljodide, z. B. Kaliumquecksilberjodid, das in gleicher Weise zersetzt wird:

$$HO, SO_3 \text{ und } KaJ, HgJ \text{ geben: } KaO, SO_3 \text{ und } HJ \text{ und } HgJ.$$

Giebt man zu einer Lösung von Kaliumeisencyanür eine von den genannten Säuren, so wird das Cyankalium ebenfalls zersetzt, aber das Eisencyanür wird nicht abgeschieden, weil die aus dem Cyankalium resultirende Cyanwasserstoffsäure mit diesem eine lösliche Verbindung bildet, das Wasserstoffeisencyanür:

$$2\,(HO, SO_3) \text{ und } 2\,KaCy, FeCy \text{ geben: } 2\,(KaO, SO_3) \text{ und } 2\,HCy, FeCy.$$

Erst beim Erhitzen tritt Cyanwasserstoffsäure auf, in Folge der Zersetzung des Wasserstoffeisencyanürs. Während also Cyansilber, Cyancadmium, Nickelcyanür u. s. w. mit Cyanwasserstoff sich nicht verbinden können, geht das Eisencyanür mit diesem eine Verbindung ein.

Dies eigenthümliche Verhalten des Kaliumeisencyanürs, des Blutlaugensalzes, hat Veranlassung gegeben, die Constitution desselben für verschieden von der Constitution der anderen aufgeführten und ähnlichen Doppelcyanide zu nehmen, das verschiedene Verhalten also von verschiedener Constitution abzuleiten. Im Wesentlichen stimmen die hierüber ausgesprochenen Ansichten darin überein, dass im Blutlaugensalze kein Cyan vorkomme, dass es kein Doppelcyanid sei. Gay-Lussac und Liebig glauben das Cyan, oder die Elemente des Cyans, und das Eisen des Salzes zu einem zusammengesetzten Salzbilder (Halogene) vereinigt. Dieser Salzbilder entspricht danach der Formel: Cy_3Fe oder C_6N_3Fe; er ist von den genannten Chemikern Ferrocyan genannt worden und sie haben ihm das Zeichen Cfy gegeben. Das Blutlaugensalz ist dann Ferrocyankalium: Ka_2Cfy, ein Haloidsalz. Man erkennt, dass das Ferrocyan ein zweiwerthiges Radical ist, ein Radical, das nicht, wie das Cyan, mit 1 Aeq. Kalium ein Salz bildet, sondern mit 2 Aequivalenten des Metalls [1]).

Die Zersetzung des Ferrocyankaliums durch Säuren ist nun ganz gleich der Zersetzung jedes andern Haloidsalzes durch Säuren; die Säuren entwickeln Ferrocyanwasserstoffsäure aus dem Salze, wie sie aus Cyankalium Cyanwasserstoffsäure entwickeln:

$$2\,(HO, SO_3) \text{ und } Ka_2Cfy \text{ geben: } 2\,(KaO, SO_3) \text{ und } H_2Cfy.$$

Wie sehr die Ferrocyanwasserstoffsäure von der Cyanwasserstoffsäure abweicht, zeigt sich darin, dass sie nicht wie diese giftig ist. Während Cyankalium völlig die giftige Wirkung der Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) ausübt, weil die Säure des Magens Cyanwasserstoffsäure aus demselben bildet, ist das Ferrocyankalium ein ganz unschuldiges Salz, weil eben die Säure des Magens die Ferrocyanwasserstoffsäure daraus entwickelt. Betrachtet man die Ferrocyanwasserstoffsäure als eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanür, als Wasserstoffeisencyanür, so erscheint die nicht giftige Wirkung derselben auffallend, eben so auffallend die nicht giftige Wirkung des Blutlaugensalzes, wenn dies eine Verbindung von Cyankalium und Eisencyanür ist. Man darf indess nicht vergessen, dass sich die Wirkung eines Körpers durch chemische Vereinigung mit einem andern Körper ganz ändern kann (siehe unten). Wirklich auffallend bleibt aber, wie die Cyanwasserstoffsäure mit Eisencyanür eine Verbindung geben kann, welche weit stärker sauer reagirt, als die Cyanwasserstoffsäure, weit entschiedener den Charakter einer Säure hat, als diese.

Es mag bemerkt werden, dass schon Porret, vor Gay-Lussac und Liebig, die Säure des Blutlaugensalzes — man glaubte zu dessen Zeit in den Haloidsalzen Säuren enthalten — als bestehend aus Blausäure

[1]) Schreibt man die Formel für Ferrocyan: Є_3N_3Fe, so ergiebt sich die Zweiwerthigkeit des Radicals. 3 Є sind 12 Affinitäten, aber bei der Vereinigung zu Є_3 gehen 4 Affinitäten verloren, bleiben 8 Affinitäten. 3 N sind 9 Affinitäten, bei der Vereinigung zu N_3 gehen 4 verloren, bleiben 5 Affinitäten, welche sich mit 5 Affinitäten des Kohlenstoffs ausgleichen, bleiben also 3 Affinitäten. Von diesen wird eine durch Fe gesättigt und der Rest, 2 Affinitäten, bedingt die Werthigkeit. Nimmt man Fe = 56 und zweiwerthig (Fe″), so wird das Blutlaugensalz begreiflich: $Ka_4\text{Є}_6N_6Fe$ oder Ka_4Cy_6Fe, das Ferrocyan also vierwerthig.

und Eisen nahm. Er nannte sie eisenhaltige Chyaziksäure, indem er aus den ersten Buchstaben der Worte: Carbon, Hydrogen, Azot, also der Elemente der Blausäure, das Wort chyazic bildete. Später wurde dieser Name in Eisenblausäure umgewandelt; das Blutlaugensalz hiess lange Zeit hindurch eisenblausaures Kali.

Graham meint, dass man die drei Aequivalente Cyan des Blutlaugensalzes zu einem Aequivalente eines Salzbilders machen und diesen Prussian nennen könne. Das Blutlaugensalz werde dann zu Prussianeisenkalium oder Kaliumeisenprussianid: $\left.\begin{matrix} Ka_2 \\ Fe \end{matrix}\right\} C_6N_3$. Man erkennt, dass das Prussian polymer mit Cyan ist und dass es dreiwerthig, dreiäquivalentig ist. Das Wasserstoffeisencyanür oder die Ferrocyanwasserstoffsäure wird dann Prussianeisenwasserstoff, Wasserstoffeisenprussianid. Wir werden später Verbindungen kennen lernen, in denen man mit grösserem Rechte ein der Formel: C_6N_3 entsprechendes Radical (Tricyan) annehmen kann.

Berzelius dehnte auf unsere Verbindungen die Ansicht aus, welche er über die Constitution der Verbindungen des Fluorkiesels mit Metallfluoriden und Fluorwasserstoff hatte. Er betrachtete das Blutlaugensalz als Cyankalium, gepaart mit Eisencyanür, also als: $2\,KaCy{}^\frown FeCy$, die Wasserstoffverbindung als Cyanwasserstoffsäure, gepaart mit Eisencyanür: $2\,HCy{}^\frown FeCy$ (Seite 995). Die letztere würde dann Eisencyanwasserstoffsäure zu nennen sein, analog der Kieselfluorwasserstoffsäure, das erstere Eisencyankalium analog dem Kieselfluorkalium. Wesentlich nicht abweichend ist die Ansicht, dass das Ferrocyan ein mit Eisen gepaartes Cyan sei.

Das oben angegebene Verhalten des Blutlaugensalzes, dass nämlich Säuren aus demselben bei gewöhnlicher Temperatur nicht Cyanwasserstoffsäure entwickeln und das Eisencyanür nicht abscheiden, wie es der Fall ist bei den anderen oben aufgeführten und ähnlichen Doppelcyaniden, z. B. dem Kaliumsilbercyanid, Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumnickelcyanür u. s. w., hat zwar vorzüglich Veranlassung gegeben, dasselbe nicht als Kaliumeisencyanür zu betrachten, sondern ihm eine von der Constitution der letzteren Verbindungen abweichende Constitution zu geben, aber es zeigen sich zwischen diesen Doppelcyaniden und dem Blutlaugensalze auch noch andere Verschiedenheiten. Aus den Lösungen von Kaliumsilbercyanid, Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumzinkcyanid scheiden Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (überhaupt alkalische Sulfurete) resp. Silber, Cadmium, Zink als Schwefelmetalle ab, indem zugleich Cyanwasserstoffsäure oder Cyanmetall entstehen, z. B.:

$KaCy, AgCy$ und HS geben: $KaCy$ und HCy und AgS;
$KaCy, ZnCy$ und AmS geben: $KaCy$ und $AmCy$ und ZnS.

Aus der Lösung von Blutlaugensalz wird aber durch Schwefelammonium keine Spur von Eisen als Schwefeleisen gefällt; das Eisencyanür, wenn es dies enthält, setzt sich also mit Schwefelammonium nicht um, wie es Cyansilber und Cyancadmium in jenen Doppelcyaniden thun. Indess wird auch aus manchen der letzteren durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (oder Schwefelkalium) das Metall nicht, oder nicht vollständig abgeschieden, z. B. nicht aus Kaliumnickelcyanür. Ob eine

Fällung des Metalls als Schwefelmetall erfolgt oder nicht, hängt von der Wirkung des Cyankaliums auf das betreffende Schwefelmetall ab; Schwefeleisen wird von Cyankalium gelöst, indem Blutlaugensalz und Schwefelkalium entstehen, unmöglich kann aus diesem Grunde Schwefelkalium aus Blutlaugensalz Schwefeleisen fällen, da dies neben Cyankalium nicht bestehen kann (siehe unten).

Die Lösung von Blutlaugensalz bringt in Lösungen sehr vieler Metallsalze Niederschläge hervor, so z. B. in Kupferoxydsalzlösungen einen braunrothen Niederschlag, in Bleioxydsalzlösungen einen weissen Niederschlag. In diesen Niederschlägen findet sich nur das Kalium des Blutlaugensalzes gegen das betreffende Metall ausgetauscht, das Eisencyanür verbindet sich mit dem neu entstandenen Cyanide. Die Niederschläge haben deshalb eine dem Blutlaugensalze entsprechende Zusammensetzung, sie sind Verbindungen vom Typus Blutlaugensalz, wie man sagt. Der in Bleisalzen entstehende Niederschlag ist z. B. 2 PbCy, FeCy; seine Bildung kommt auf folgende Weise zu Stande:

$$2\,KaCy, FeCy \text{ und } 2\,(PbO, NO_5) \text{ geben: } 2\,PbCy, FeCy \text{ und } 2\,(KaO, NO_5).$$

Dass das Eisen des Blutlaugensalzes bei diesen Zersetzungen niemals gegen ein anderes Metall ausgetauscht wird, stets in die neue Verbindung eingeht, wird ebenfalls zu einem Grunde für die Annahme, das Salz enthalte nicht Eisencyanür.

Nach der Ferrocyan-Theorie sind die fraglichen Niederschläge Ferrocyanmetalle, dem Ferrocyankalium (Blutlaugensalze) entsprechend; der in Bleisalzen entstehende Niederschlag z. B. ist dann Ferrocyanblei: Pb_2Cfy, nicht Bleieisencyanür: 2 PbCy, FeCy. Wird dieser Niederschlag in Wasser gerührt und Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet, so entsteht Schwefelblei und in der Flüssigkeit befindet sich Ferrocyanwasserstoffsäure: H_2Cfy:

$$Pb_2Cfy \text{ und } 2\,HS \text{ geben: } H_2Cfy \text{ und } 2\,PbS.$$

Nach der anderen Ansicht verbindet sich die durch Zersetzung des Cyanbleis entstehende Cyanwasserstoffsäure mit dem Eisencyanür zu Wasserstoffeisencyanür:

$$2\,PbCy, FeCy \text{ und } 2\,HS \text{ geben: } 2\,HCy, FeCy \text{ und } 2\,PbS.$$

Die Wirkung des Blutlaugensalzes auf Metallsalzlösungen drängt zu der Frage, was ist der Niederschlag, welcher durch das Salz in Eisenoxydulsalzlösungen (oder Eisenchlorürlösung) entsteht? Der Niederschlag ist weiss, wird aber durch Einwirkung von Luft schnell blau, ist deshalb kaum vollkommen weiss zu erhalten, ist unter gewöhnlichen Umständen stets hellblau. Gleicht die Wirkung des Blutlaugensalzes auf Eisenoxydulsalzlösungen der Wirkung des Salzes auf Kupferoxydsalzlösungen, Bleioxydsalzlösungen u. s. w., so muss der Niederschlag Eisencyanür sein, wenn man das Blutlaugensalz für Kaliumeisencyanür nimmt, oder er muss Ferrocyaneisen, Eisenferrocyanür sein, wenn man das Salz als Ferrocyankalium betrachtet, nämlich:

$$2\,KaCy, FeCy \text{ und } 2\,(FeO, SO_3) \text{ geben: } 2\,FeCy, FeCy\ (= 3\,FeCy) \text{ und } 2\,(KaO, SO_3).$$

$$\text{oder: } Ka_2Cfy \text{ und } 2\,(FeO, SO_3) \text{ geben: } Fe_2Cfy \text{ und } 2\,(KaO, SO_3).$$

Setzen wir Eisenchlorür für schwefelsaures Eisenoxydul, so bleibt der Vorgang wesentlich derselbe:

2 KaCy, FeCy und 2 FeCl geben: 2 FeCy, FeCy (3 FeCy) und 2 KaCl
oder: Ka_2Cfy und 2 FeCl geben: Fe_2Cfy und 2 KaCl.

Der Niederschlag hat indess nicht genau die angegebene Zusammensetzung; es macht sich nämlich bei der Zersetzung das grosse Vereinigungsstreben zwischen Cyankalium und Eisencyanür, resp. Ferrocyankalium und Ferrocyaneisen geltend, der Niederschlag enthält stets Cyankalium, resp. Ferrocyankalium, was übrigens auch bei anderen durch Blutlaugensalz hervorgebrachten Niederschlägen der Fall ist (siehe bei Eisen).

In den Lösungen von Eisenoxydsalzen oder, was dasselbe, von Eisenchlorid, entsteht durch Blutlaugensalzlösung ein dunkelblauer Niederschlag, Berlinerblau. Wenn in dem Blutlaugensalze die 2 Aeq. Kalium gegen die 3 Aeq. Eisen des Eisenoxyds oder Eisenchlorids ausgetauscht werden, so bleibt 1 Aeq. Sauerstoff oder 1 Aeq. Chlor übrig, da das Eisenoxyd auf 2 Aeq. Eisen 3 Aeq. Sauerstoff, das Eisenchlorid auf 2 Aeq. Eisen 3 Aeq. Chlor enthält (Fe_2O_3 und Fe_2Cl_3), während die 2 Aequivalente Kalium des Blutlaugensalzes nur 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Chlor nöthig haben, um in Kali oder Chlorkalium verwandelt zu werden. Dies eine Aequivalent Sauerstoff oder Chlor tritt nun an noch ein Aequivalent Kalium des Salzes, verwandelt dies in Kali oder Chlorkalium, und das dadurch abgeschiedene Cyan, oder Ferrocyan, geht in die entstehende Cyanverbindung oder Ferrocyanverbindung ein. Nach der Ansicht, das Blutlaugensalz sei Kaliumeisencyanür (Doppelcyanid), ist der Vorgang wie folgt:

3 (2 KaCy, FeCy) und 2 Fe_2Cl_3 geben: 3 FeCy, 2 Fe_2Cy_3 und 6 KaCl,

und nach dieser ist das niederfallende Berlinerblau Eisencyanidcyanür, eine Verbindung von 3 Aeq. Eisencyanür und 2 Aeq. Eisencyanid. Nach der Ferrocyan-Theorie verläuft der Process in nachstehender Weise:

3 (Ka_2Cfy) und 2 Fe_2Cl_3 geben: Fe_4Cfy_3 und 6 KaCl,

und ist das Berlinerblau Eisenferrocyanid. Dass in diesem auf 3 Aeq. Ferrocyan 4 Aeq. Eisen kommen, während das Eisenchlorid auf 3 Aeq. Chlor 2 Aeq. Eisen enthält, erklärt sich aus der zweiwerthigen, zweiäquivalentigen Natur des Ferrocyans. Der Niederschlag enthält stets Kalium, aus dem, oben, bei der Wirkung von Blutlaugensalz auf Eisenoxydulsalze, resp. Eisenchlorür, angegebenem Grunde (siehe Eisen).

Da die Niederschläge, welche durch Blutlaugensalz in Metallsalzlösungen entstehen, oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so dient das Blutlaugensalz als Erkennungsmittel der betreffenden Metallsalze. Das Vorhandensein eines Eisenoxydsalzes, oder Eisenchlorids, wird z. B. durch den blauen Niederschlag erkannt, den Blutlaugensalz in den Lösungen jener Salze hervorbringt.

Werden die von Blutlaugensalz in Erzmetallsalzen hervorgebrachten Niederschläge mit Kalilauge behandelt, so resultirt Metalloxyd und in Lösung geht Blutlaugensalz.

Auch die Lösungen derjenigen Doppelcyanide, über deren Constitution man keinen Zweifel hegt, die von allen Chemikern für Doppelcyanide gehalten werden, wie Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumzinkcyanid u. s. w. er-

zeugen häufig in Lösungen von Metallsalzen Niederschläge, wie es das Blutlaugensalz thut. Diese Niederschläge haben aber keineswegs immer die constante Zusammensetzung, wie die durch Blutlaugensalz hervorgerufenen, sondern erscheinen meistens nur als Gemenge. Wahrscheinlich wirkt das Cyankalium dieser Doppelcyanide, wie es für sich auf die Metallsalze wirkt; es entsteht, durch Umsetzung, ein Cyanid, das sich dem freigewordenen (negativen) Cyanide des Doppelcyanids beimengt. Bisweilen scheinen indess auch hier Verbindungen zu entstehen; so fällt eine Lösung von Kaliumcadmiumcyanid aus einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, dessen krystallinische Beschaffenheit auf eine chemische Verbindung deutet; der Niederschlag erleidet aber schon beim Auswaschen Zersetzung (Rammelsberg).

Es ist bemerkenswerth, dass die Cyanüre der, dem Eisen so nahestehenden Metalle: Mangan, Kobalt, Nickel, mit Cyankalium kein dem Blutlaugensalze gleichendes Salz geben, aber Rutheniumcyanür: RuCy und Osmiumcyanür: OsCy geben völlig analoge Salze. Wer daher der Ferrocyan-Theorie huldigt, redet auch von Rutheniocyan und Osmiocyan. Kaliumplatincyanür ist nach der Formel: KaCy, PtCy zusammengesetzt, verhält sich aber ähnlich dem Blutlaugensalze, wird deshalb wohl auch als Platinocyankalium betrachtet. Dasselbe gilt vom entsprechenden Palladiumsalze.

Wenn man durch eine Lösung von Blutlaugensalz Chlorgas leitet, so kommt bald ein Zeitpunkt, wo die Lösung in Eisenchloridlösung nicht mehr einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt. Unterbricht man dann das Einleiten von Chlorgas und kocht man die Flüssigkeit ein, um sie zu concentriren, so krystallisirt aus ihr, beim Erkalten, ein rothes Salz, das unter dem Namen rothes Blutlaugensalz geht. In der Mutterlauge findet sich Chlorkalium, das Chlor hat also aus dem gelben Blutlaugensalze Kalium weggenommen. Die Zusammensetzung des rothen Salzes entspricht der Formel: $3\,KaCy, Fe_2Cy_3$; es ist nach dieser ein Doppelcyanid von Cyankalium und Eisencyanid, ist Kaliumeisencyanid. Betrachtet man das (gelbe) Blutlaugensalz als Kaliumeisencyanür, so erklärt sich die Entstehung des rothen Salzes wie folgt:

$$\begin{matrix} 2\,KaCy, FeCy \\ 2\,KaCy, FeCy \end{matrix} \text{ und Cl geben: KaCl und } 3\,KaCy, Fe_2Cy_3.$$

Das Chlor nimmt also aus 2 Aeq. Blutlaugensalz 1 Aeq. Kalium weg, zerlegt 1 Aeq. Cyankalium, das dadurch frei gewordene 1 Aeq. Cyan tritt an das vorhandene Eisencyanür, verwandelt dies in Eisencyanid und dies verbindet sich mit den übrigen 3 Aeq. Cyankalium. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass wie Chlor auch Brom und Jod wirken, aber es wird nicht überflüssig sein, zu bemerken, dass auch Ozon-Sauerstoff und der Sauerstoff von Ozoniden (z. B. Bleisuperoxyd) diese Wirkung ausübt. Selbstverständlich giebt dieser Sauerstoff mit dem Kalium Kali.

Das rothe Blutlaugensalz verhält sich nun chemisch ganz analog dem gelben Blutlaugensalze. Verdünnte Säuren machen aus demselben bei gewöhnlicher Temperatur nicht Cyanwasserstoffsäure frei; seine Lösung bringt in den meisten Erzmetallsalzlösungen Niederschläge hervor, die eine dem Salze entsprechende Zusammensetzung haben, in denen nämlich das

Kalium des Salzes durch das betreffende Metall vertreten ist. Der in Bleisalzlösungen entstehende Niederschlag ist z. B. 3 PbCy, Fe_2Cy_3:

3 KaCy, Fe_2Cy_3 und 3 (PbO, NO_5) geben: 3 PbCy, Fe_2Cy_3 und 3 (KaO, NO_5).

Nur das Cyankalium des Salzes wird also durch das Bleisalz zersetzt, es entsteht Cyanblei und dies verbindet sich sofort mit dem Eisencyanid zu Bleieisencyanid.

Wird der Bleiniederschlag in Wasser gerührt und Schwefelsäure zugetröpfelt, so findet Zersetzung des Cyanbleis statt, es entsteht schwefelsaures Bleioxyd, aber die gleichzeitig entstehende Cyanwasserstoffsäure tritt nicht frei auf, sondern vereinigt sich mit dem Eisencyanid zu Wasserstoffeisencyanid:

3 PbCy, Fe_2Cy_3 und 3 (HO, SO_3) geben: 3 (PbO, SO_3) und 3 HCy, Fe_2Cy_3.

Schwefelwasserstoff ist zur Zersetzung des Bleiniederschlags nicht anwendbar, weil derselbe zugleich zersetzend auf das Wasserstoffeisencyanid wirkt.

Der Niederschlag, welcher in Lösungen von Eisenoxydulsalzen, oder von Eisenchlorür, durch rothes Blutlaugensalz hervorgebracht wird, ist Eisencyanidcyanür:

3 KaCy, Fe_2Cy_3 und 3 FeCl geben: 3 FeCy, Fe_2Cy_3 und 3 Ka Cl,

Man erkennt, dass dies Eisencyanidcyanür eine andere Zusammensetzung hat, als das, was durch gelbes Blutlaugensalz in Eisenchloridlösungen entsteht (siehe oben), aber es ist dunkelblau, wie dies, ist ebenfalls ein Berlinerblau. In Lösungen von Eisenchlorid (oder Eisenoxydsalzen) bringt rothes Blutlaugensalz keinen Niederschlag hervor; es entsteht Eisencyanid, das mit brauner Farbe löslich ist.

Da das Verhalten des rothen und gelben Blutlaugensalzes ein vollkommen analoges ist, so müssen beide Salze gleiche Constitution haben. Wer daher das gelbe Blutlaugensalz nicht für ein Doppelcyanid gelten lässt, kann auch das rothe Blutlaugensalz nicht für ein Doppelcyanid gelten lassen. Die Chemiker, welche das gelbe Blutlaugensalz als Ferrocyankalium betrachten, welche der Ansicht sind, dass in diesem Salze ein aus Cyan, oder dessen Elementen, und Eisen bestehender Salzbilder enthalten sei, müssen einen analogen, aus Cyan, oder dessen Elementen, und Eisen bestehenden Salzbilder auch in dem rothen Blutlaugensalze annehmen. Ein Blick auf die oben gegebene Formel für das rothe Blutlaugensalz (3 KaCy, Fe_2Cy_3) zeigt, dass dieser Salzbilder aus 6 Aeq. Cyan, oder dessen Elementen, und 2 Aeq. Eisen bestehen muss: Cy_6Fe_2 oder $C_{12}N_6Fe_2$. **Liebig** hat ihn **Ferridcyan** genannt und ihm das Zeichen: Cfdy gegeben. Er wird jetzt häufig Ferricyan genannt. Das rothe Blutlaugensalz ist dann Ferridcyankalium: Ka_3 Cfdy oder Ka_3 (Cy_6Fe_2). Man ersieht aus dieser Formel, dass der Salzbilder ein dreiwerthiger, ein dreiäquivalentiger ist. Die Wasserstoffverbindung ist Ferridcyanwasserstoffsäure: H_3 Cfdy oder H_3 (Cy_6Fe_2). Da das Ferrocyan nach der Formel: Cy_3Fe oder C_6N_3Fe zusammengesetzt ist, so haben beide Salzbilder, beide Radicale, gleiche procentische Zusammensetzung, ihre Verschiedenheit ist durch Polymerie begründet.

Nach dieser Ansicht von der Constitution des gelben und rothen

Blutlaugensalzes erklärt sich die Entstehung des letzteren aus dem ersteren bei der Einwirkung von Chlor wie folgt:

$$\begin{matrix} Ka_2Cfy \\ Ka_2Cfy \end{matrix} \text{ und Cl geben: KaCl und } Ka_3Cfdy.$$

Man sieht, dass 2 Aeq. Ferrocyan zu 1 Aeq. Ferridcyan zusammentreten.

Die Niederschläge, durch rothes Blutlaugensalz in Metallsalzlösungen erzeugt, sind begreiflich Ferridcyanmetalle; der in Bleisalzen hervorgebrachte z. B. ist: Pb_3Cfdy, der in Eisenoxydulsalzen hervorgebrachte: Fe_3Cfdy (Ferridcyaneisen, Eisenferridcyanür).

Es ist oben gesagt worden, dass die Cyanüre der, dem Eisen so nahe stehenden Metalle: Mangan, Kobalt, Nickel, mit Cyankalium kein dem Blutlaugensalze gleichendes Salz geben könnten, dass also, nach der Ferrocyan-Theorie, kein Manganocyankalium, kein Cobaltocyankalium u. s. w. existiren. Anders in unserm Falle. In dem rothen Blutlaugensalze kann das Eisencyanid: Fe_2Cy_3, durch Mangancyanid: Mn_2Cy_3, durch Kobaltcyanid: Co_2Cy_3, vertreten werden und auch noch durch andere analog zusammengesetzte Cyanide, so dass Salze vom Charakter des rothen Blutlaugensalzes resultiren. Betrachtet man das rothe Blutlaugensalz als ein Doppelcyanid, als Kaliumeisencyanid, so sind die fraglichen Salze Kaliummangancyanid, Kaliumkobaltcyanid u. s. w.; betrachtet man das rothe Blutlaugensalz als Ferridcyankalium, so sind die fraglichen Salze Manganidcyankalium, Cobaltidcyankalium u. s. w. Neben dem Radicale Ferridcyan muss man dann also die Radicale Manganidcyan: Cy_6Mn_2, Cobaltidcyan: Cy_6Co_2 u. s. w. gelten lassen.

Die Annahme von Ferrocyan im gelben Blutlaugensalze, von Ferridcyan im rothen Blutlaugensalze, und von analogen Radicalen (Salzbildern) in den diesen analogen Salzen erleichtert das Verständniss des in mancher Hinsicht eigenthümlichen Verhaltens dieser Salze, ist aber keineswegs unerlässlich oder dringend geboten. Das von dem Verhalten anderer Doppelcyanide abweichende Verhalten lässt sich auch auf andere Weise erklären, so vor Allem durch ein sehr bedeutendes Vereinigungsstreben des Eisencyanürs, Eisencyanids u. s. w. zu Cyanwasserstoff und anderen Cyanüren. Wenn Säuren aus Kaliumnickelcyanür Cyanwasserstoffsäure entwickeln und Nickelcyanür abscheiden, so hat dies seinen Grund darin, dass die aus dem Cyankalium des Salzes entstandene Cyanwasserstoffsäure sich nicht mit dem Nickelcyanür verbindet. Wird Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) durch Säuren zersetzt, so tritt Cyanwasserstoffsäure nicht auf, weil diese, auch hier aus dem Cyankalium entstandene Säure, sogleich mit dem Eisencyanür eine Verbindung eingeht. Dass eine, von der Säure des Magens nicht zersetzbare Verbindung von Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanür nicht giftig ist, erscheint auf den ersten Blick wohl auffallend, bei besserer Ueberlegung aber nicht. Aendern doch die Körper, wenn sie in chemische Verbindung treten, ihre Eigenschaften in der Regel vollständig. Aus dem Kaliumrutheniumcyanür, das dem Blutlaugensalze vollkommen entspricht, macht Salzsäure Cyanwasserstoffsäure frei und Rutheniumcyanür scheidet sich allmälig aus. Die Doppelcyanide, welche man dem Blutlaugensalze als eine besondere Gruppe gegenüberstellt, zeigen unter einander ebenfalls eine recht bedeutende Verschiedenheit. Aus einer Lösung von Kaliumzink-

cyanür scheidet, nach Rodgers, Weinsäure das Kalium als Weinstein (zweifach weinsaures Kali) ab, es fällt aber kein Cyanzink nieder (?), dies muss also mit Cyanwasserstoffsäure eine lösliche Verbindung geben. Das Doppelcyanid verhält sich also ganz wie Blutlaugensalz. Aus Lösungen von Kaliumsilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumcadmiumcyanid, fällt Schwefelwasserstoff Schwefelmetalle, aus einer Lösung von Blutlaugensalz bekanntlich nicht, aber auch nicht aus einer Lösung von Kaliumnickelcyanür und Kaliumkupfercyanür, diese verhalten sich also wie Blutlaugensalz. Für Blutlaugensalz ist der Grund schon oben (Seite 1137) angegeben. Schwefeleisen wird von Cyankaliumlösung gelöst, kann neben Cyankalium nicht bestehen, also in einer Flüssigkeit, welche Cyankalium enthält, nicht entstehen. Derselbe Grund wird auch für Schwefelnickel, Schwefelkupfer gelten, nicht aber für Schwefelsilber, Schwefelcadmium. Aus gleichem Grunde wird aus den Lösungen der Doppelcyanide durch Alkalien das Metall des negativen Cyanids nicht gefällt. Aus einer Lösung von Kaliumeisenchlorür: KaCl, FeCl, fällt Kalilauge Eisenoxydul(hydrat); das Kali zersetzt also das Eisenchlorür des Doppelchlorids. Die Zersetzung kann zu Stande kommen, weil Chlorkaliumlösung nicht lösend wirkt auf Eisenoxydul. Aus einer Lösung von Kaliumnickelcyanür: KaCy, NiCy, fällt Kalilauge kein Nickeloxydul(hydrat), weil Cyankaliumlösung dies Oxydul mit Leichtigkeit löst, dasselbe neben Cyankalium nicht bestehen, also neben demselben nicht entstehen kann. Aus einer Lösung von Ammoniummagnesiumchlorid wird durch Alkalien nicht Magnesia gefällt. Am auffallendsten bleibt die abweichende Zusammensetzung der beiden Classen von Doppelcyaniden; das Blutlaugensalz enthält auf 1 Aeq. des negativen Cyanürs (Eisencyanür) 2 Aeq. Cyankalium, die anderen Doppelcyanide auf 1 Aeq. des negativen Cyanürs oder Cyanids 1 Aeq. Cyankalium. Die letztere Zusammensetzung hat indess auch das Kaliumplatincyanür, welches dem Blutlaugensalze im chemischen Verhalten ausserordentlich gleicht. Das Quecksilbercyanid verhält sich in mancher Hinsicht sehr abweichend von andern Cyaniden und doch wird es nicht von diesen als ein eigenthümliches Cyanid geschieden.

Zur Erkennung und Bestimmung des Cyans. — Freies Cyan (Cyangas) ist an der charakteristischen Färbung seiner Flamme zu erkennen (Seite 1130). Dass das Gas, wenn es über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird, cyansaures Kali neben Cyankalium giebt, dürfte das sicherste Mittel sein, kleine Mengen desselben, die andern Gasen beigemengt sind, aufzufinden und es von Cyanwasserstoffsäuredampf und Cyanammonium zu unterscheiden. Die letzteren können nur Cyankalium bilden. Das Vorhandensein von cyansaurem Kali ist dadurch nachzuweisen, dass die Salzmasse, in verdünnter Säure gelöst, eine Lösung giebt, welche ein Ammoniumsalz enthält, aus welcher also durch Natronlauge Ammoniak entwickelt wird (siehe Cyansäure). Ausserdem ist zu beachten, dass Cyanwasserstoffsäure von Quecksilberoxyd weggenommen wird, Cyangas nicht.

In den löslichen alkalischen Cyanmetallen (Cyaniden der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle) wird das Cyan am sichersten auf die Weise erkannt, wie es Seite 1124 gelehrt ist. Man giebt zu der Lösung derselben etwas Eisenvitriollösung, der man ein wenig Eisenchloridlösung zugesetzt hat, rührt tüchtig durch und säuert mit Salzsäure an. Es bleibt Berlinerblau ungelöst, oder scheidet sich nach längerer Zeit aus der blaugrünen Flüs-

sigkeit ab. Wie die Bildung von Berlinerblau zu Stande kommt, ist, nach Früherem, klar; es bildet sich Blutlaugensalz, oder ein diesem entsprechendes Salz (sogenanntes Ferrocyanid), das aus dem vorhandenen Eisenchloride Berlinerblau fällt. Auch in manchen der löslichen Doppelcyanide, welche nicht dem Blutlaugensalze analog sind, und welche durch Kalilauge (oder Natronlauge) unter Mitwirkung von Eisenvitriol so zersetzt werden, dass Blutlaugensalz entsteht, z. B. im Kaliumzinkcyanid, lässt sich das Cyan auf ähnliche Weise erkennen. Man macht die Lösung alkalisch, giebt etwas Eisenvitriol zu, erhitzt, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu.

Aus den Lösungen der alkalischen Cyanmetalle fällt salpetersaures Silberoxyd das Cyan vollständig als Cyansilber, wenn man nach dem Zugeben der Silberlösung die Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuert. Der Niederschlag gleicht im Aeussern völlig dem Chlorsilber, deshalb ist die Reaction nicht charakteristisch. Wie sich der Niederschlag vom Chlorsilber unterscheidet, findet sich unten, bei Blausäure, angegeben. Auch in den Salpetersäure-Lösungen der in Wasser unlöslichen Cyanide, und in den Lösungen derjenigen Doppelcyanide, aus denen Salpetersäure das negative Cyanid fällt, dies aber, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt wird, wieder löst, scheidet Silberlösung das Cyan als Cyansilber ab.

In den Cyaniden der Erzmetalle und den Doppelcyaniden, aus denen das Erzmetall durch Schwefelammonium als Schwefelmetall fällbar ist, lässt sich das Cyan vortrefflich auf folgende Weise erkennen. Man übergiesst dieselben, zerrieben, oder versetzt die Lösung derselben in einem Schälchen mit Schwefelammonium, in welchem man Schwefel gelöst hat, oder giebt zugleich etwas Schwefel (Schwefelblumen) zu und verdampft zur Trockne. Der trockne Rückstand wird mit Wasser behandelt, die Lösung, welche farblos ist, vom Schwefelmetall und Schwefel abfiltrirt. Diese Lösung bringt in einer sehr verdünnten, durch Salzsäure sauer gemachten Lösung von Eisenchlorid eine blutrothe Färbung hervor. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf die genannten Cyanide entsteht Rhodanammonium (sulfocyansaures Ammonium), das Eisenchloridlösung roth färbt. Selbst in dem widerspänstigen Quecksilbercyanide und Kupfercyanüre, welche auf oben beschriebene Weise die Berlinerblau-Reaction nicht geben, ist so das Cyan sehr leicht und sicher darzuthun.

Durch Schmelzen der unlöslichen Cyanide und der Doppelcyanide mit kohlensaurem Kali unter Zusatz von etwas Kohle resultiren Massen, aus denen Wasser Cyankalium löst. Diese Lösung, mit Eisenvitriol geprüft, wie oben angegeben, liefert Berlinerblau. Sind die Doppelcyanide sogenannte Ferrocyanide, so kann bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser Blutlaugensalz entstehen; die Lösung, angesäuert, giebt dann unmittelbar mit Eisenchloridlösung Berlinerblau.

Es ist, nach Früherem, kaum nöthig zu sagen, dass die löslichen Ferrocyanide ohne Weiteres aus angesäuerter Eisenchloridlösung Berlinerblau fällen, die löslichen Ferridcyanide in Eisenvitriollösung (Eisenchlorürlösung) einen Niederschlag von Berlinerblau geben. Aus allen unlöslichen Ferrocyaniden kann durch Behandeln mit Kalilauge (Natronlauge) eine Lösung von Blutlaugensalz erhalten werden, aber die unlöslichen Ferricyanide liefern auf diese Weise behandelt, nicht eine Lösung von rothem Blutlaugensalz, sondern ebenfalls eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Da die so

resultirenden Lösungen stark alkalisch sind, müssen sie vor der Prüfung mit Eisenchloridlösung, durch Salzsäure neutralisirt werden. Alle Cyanide und Doppelcyanide geben mit verdünnter Salzsäure destillirt ein Destillat, das Blausäure enthält. Wie diese im Destillate zu erkennen, siehe bei Blausäure. Man nehme keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure, weil dieser zersetzend auf die Blausäure wirkt.

Für die quantitative Untersuchung der Cyanmetalle ist es im Allgemeinen am besten, die Menge des Metalls zu bestimmen und die Menge des Cyans aus dem Verluste zu finden. Da das Vorhandensein von Cyan die gewöhnliche Bestimmungsweise der Metalle beeinträchtigt, so muss das Cyan entfernt, nämlich ausgetrieben oder zerstört werden. Alle Cyanide und Doppelcyanide werden zersetzt, wenn man sie mit einem Gemenge aus 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser so lange erhitzt, bis die Schwefelsäure fast vollständig verjagt ist. In den rückständigen Schwefelsäure-Salzen werden dann die Metalle bestimmt. Auch durch Erhitzen mit basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd, bis zur Verjagung des Quecksilbers, werden die Cyanide zerlegt (siehe die verschiedenen Metalle).

Soll das Cyan in Cyanmetallen direct bestimmt werden, so kann dies durch eine Elementar-Analyse geschehen. Aus dem Kohlenstoffe, resp. auch Stickstoffe, ergiebt sich das Cyan. In manchen Cyanmetallen lässt sich das Cyan ähnlich wie in der Blausäure durch Silberlösung quantitativ bestimmen, so im Cyankalium (siehe Blausäure und Cyankalium). Hinsichtlich der anderen Bestimmungsweisen möge man Fresenius und Rose nachsehen.

Paracyan. — Das Paracyan ist ein brauner oder schwarzbrauner Körper, welcher gleiche procentische Zusammensetzung hat mit Cyan und also wahrscheinlich eine (polymere) Modification des Cyans darstellt.

Wenn Cyanquecksilber, behufs der Bereitung von Cyangas, in einer Retorte erhitzt wird, so hinterlässt es, wie oben S. 1128 angeführt worden, einen schwarzen Rückstand. Johnston [1]) erkannte zuerst, dass dieser Rückstand gleiche Zusammensetzung mit dem Cyan habe und nannte ihn deshalb Paracyan. Um ein reines Product zu erhalten ist es erforderlich, dass das Cyanquecksilber vollkommen trocken angewandt werde; vorhandene Feuchtigkeit veranlasst, dass ein Theil des Stickstoffs des Paracyans in der Form von Ammoniak weggeht, und dass daher ein mit Kohle gemengtes Paracyan zurückbleibt (Delbrück [2])). Ein Rückhalt an Quecksilber kann durch verdünnte Salpetersäure beseitigt werden.

Cyansilber schmilzt bei gelindem Erhitzen ohne Zersetzung zu erleiden; steigert man dann die Temperatur, so entweicht ein Gas und plötzlich durchzieht eine Feuererscheinung die Masse unter sehr stürmischer Gasentwickelung. Der Rückstand, welcher bleibt, gleicht mattem metallischen Silber, nimmt unter dem Polirstahle Metallglanz an. Man glaubte früher, das entweichende Gas sei Stickstoffgas, der Rückstand Kohlenstoffsilber und meinte, dass das Verglimmen von der chemischen Vereinigung des Silbers mit dem Kohlenstoffe herrühre. Thaulow erkannte,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 280. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 164.

dass der Rückstand Paracyan enthält; das auftretende Gas betrachtete er als ein eigenthümliches, das er Carbazotgas nannte, es hat sich als Cyangas erwiesen [1]). Das Cyansilber entlässt beim Erhitzen genau die Hälfte des Cyans gasförmig, die andere Hälfte wird zu Paracyan, welches mit Silber verbunden zurückbleibt [2]). Thaulow gab an, dass sich der Rückstand sehr gut zur Darstellung von Paracyan eigne, dass demselben durch Salpetersäure das Silber entzogen werden könne, namentlich wenn man ihn zuvor mit Quecksilber amalgamirt habe. Aber weder Liebig und Rammelsberg [3]) vermochten aus dem Rückstande, dessen Silbergehalt 90 Procent beträgt, das Silber vollständig zu entfernen, es blieb vielmehr ein sehr bedeutender Theil davon zurück (etwa 40 Proc.). Auch durch Auflösen des Rückstandes in concentrirter Schwefelsäure und Eintröpfeln der braunen Lösung in Wasser, wobei sich das Paracyan rein ausscheiden sollte, konnte Rammelsberg silberfreies Paracyan nicht erzielen, es resultirte ein Präparat, das noch 35 Proc. Silber enthielt.

Das aus Cyanquecksilber dargestellte reine Paracyan ist zerrieben dunkelbraun. Es erträgt, wie schon die Art und Weise der Bildung zeigt, ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden, aber bei starker Glühhitze verwandelt es sich in Cyan und es bleibt kein Rückstand, wenn es frei war von Kohle. Deshalb ist die Ausbeute an Paracyan gering, wenn man beim Erhitzen des Cyanquecksilbers zuletzt die Temperatur zu sehr steigert. Auch der paracyanhaltige Rückstand vom Erhitzen des Cyansilbers giebt in hoher Temperatur Cyangas, gemengt mit Stickstoffgas, aus; es bleibt Kohlenstoffsilber zurück. (Delbrück).

Wird Paracyan in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, so entsteht Cyanammonium und Kohle scheidet sich aus ($2\,C_2N$ und $4\,H = H_4N, C_2N$ und $2\,C$).

Leitet man Chlorgas über erhitztes Paracyan, so bilden sich weisse Nebel von erstickendem Geruche in grosser Menge und es verdichtet sich in dem kälteren Theile des Apparats ein weisser, sublimirbarer, in Wasser löslicher Körper, der nicht untersucht ist (Delbrück).

Schwefel ist ohne Wirkung auf das Paracyan, mag er damit geschmolzen werden, oder mag er dampfförmig über erhitztes Paracyan geleitet werden.

Von Wasser wird das Paracyan nicht gelöst, auch nicht durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure verändert. Dampft man aber Salpetersäure über Paracyan zur Trockne und erhitzt man den Rückstand etwas, so wird dieser gelb, löst sich dann in Salpetersäure und wird durch Wasser als gelber Niederschlag aus der Lösung gefällt.

Ueber Verbindungen des Paracyans ist so gut wie nichts gekannt. Das Paracyansilber, welches, wie oben angegeben, in dem Rückstande vom Erhitzen des Cyansilbers erhalten ist, gleicht einem Metalle im Aeussern und lässt sich wie ein Metall mit Quecksilber amalgamiren. Berzelius meint, dass manche von den Verbindungen, welche man als Kohlenstoffmetalle betrachtet, Paracyanmetalle enthalten könnten, z. B. Gusseisen und Stahl, welcher letztere sich bekanntlich durch Bestreuen von glühen-

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 83; Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 358. — [2]) Das Aeussere des Rückstandes lässt den Gedanken nicht aufkommen, dass ihm das Paracyan beigemengt sei. — [3]) A. a. O.

dem Eisen mit Blutlaugensalz darstellen lässt. Möglich auch, dass die Stickstoffkohle Paracyan enthält.

Die Zusammensetzung des Paracyans kann wie die Zusammensetzung jedes anderen stickstoffhaltigen organischen Körpers ermittelt werden (Seite 1030, auch Delbrück a. o. a. O.); man hat, wie oben gesagt, gefunden, dass das Paracyan Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Gewichtsverhältnisse enthält, wie Cyan. Ueber die ihm zu gebende Formel ist man in Ungewissheit, weil eben keine Verbindung gekannt ist, in welcher man mit Sicherheit 1 Aeq. Paracyan anzunehmen berechtigt wäre. Das Cyansilber entlässt beim Erhitzen die Hälfte seines Cyans; ist der bleibende Rückstand Paracyansilber, wie es Thaulow meint, so bekommt dies die Formel: Ag_2C_2N oder $Ag_2\text{Є}N$. Eine Halbirung dieser Formel, um die Verbindung zu einer Verbindung von gleichen Aequivalenten Silber und Paracyan zu machen, ist nicht zulässig, abgesehen davon, dass dann das starre Paracyan eine kleinere Anzahl von Atomen im Aequivalente enthalten würde, als das gasförmige Cyan, wofür jede Analogie fehlt. Der fragliche Rückstand ist daher gewiss ein Gemenge von Paracyansilber und Silber; Salpetersäure entzieht das beigemengte Silber, zersetzt zugleich auch Paracyansilber, aber das abgeschiedene Paracyan hüllt das übrige Paracyansilber ein, verhindert die vollständige Zersetzung.

Wie oben gesagt wurde, tritt in einer wässerigen (auch weingeistigen) Lösung von Cyangas sehr bald Zersetzung ein, welche von der Ausscheidung einer braunen Substanz begleitet ist. Eine ähnliche Zersetzung erleiden auch viele Cyanverbindungen bei Gegenwart von Wasser. So färbt sich die wässrige Lösung von Cyanwasserstoffsäure sehr bald braun und lässt eine braune Substanz fallen. Saure Beschaffenheit der Lösungen verhindert die Zersetzung, alkalische fördert sie. Vermischt man eine Lösung von Cyankalium mit Blausäure oder giebt man zu einer Lösung von Cyankalium eine zur vollständigen Zersetzung des Salzes unzureichende Menge von Schwefelsäure, so erfolgt in kurzer Zeit die Ausscheidung der braunen Substanz. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Cyankalium bis sich Aufbrausen zeigt und dicke weisse Dämpfe entweichen, so wird sie braun und lässt einen schwarzbraunen Niederschlag fallen.

Dass die bei diesen Zersetzungen auftretende Substanz in Beziehung steht zu Paracyan, lässt sich kaum bezweifeln. Einige Chemiker nehmen sie für ein Hydrat des Paracyans; Andere nennen sie Azulmsäure. Beim Erhitzen giebt die Substanz Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak (auch Wasser?) und es bleibt kohlehaltiges Paracyan zurück. Von Wasser wird sie etwas gelöst, auch von Salpetersäure, und aus letzterer Lösung wird sie auf Zusatz von Wasser gefällt, und Lösungen von Silbersalzen und Bleisalzen bringen Niederschläge darin hervor. Was sich mit dem Metalloxyde verbindet, betrachtet Johnston als eine Säure, als Paracyansäure. Delbrück konnte aber keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhalten.

Verbindung mit Wasserstoff.

Das Cyan geht, wie Chlor und die anderen einfachen Salzbilder, mit Wasserstoff nur eine Verbindung ein und diese Verbindung ist das chemi-

sche Analogon der Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure u. s. w. Wissenschaftlich benannt heisst sie deshalb Cyanwasserstoffsäure, aber man lässt ihr gewöhnlich den älteren Namen, den Namen, welchen sie führte, ehe ihre Zusammensetzung ermittelt war, nennt sie Blausäure. Sie ist bekanntlich im höchsten Grade giftig.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure. — Formel: HCy; Aequivalent 27 oder 337,5. — In 100: Wasserstoff 3,7 Cyan 96,3.

Scheele stellte im Jahre 1782 aus der durch Glühen von feuerbeständigem Alkali (kohlensaurem Kali) mit Blutkohle und Auslaugen gewonnenen Blutlauge, sowie aus dem, von Diesbach in Berlin zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts durch Zufall entdeckten Berlinerblau, die Blausäure in wässeriger Lösung dar und beschrieb dieselbe als färbende Materie im Berlinerblau, ohne zu erwähnen, dass sie Eigenschaften einer Säure habe. Indem ihm das Resultat der Destillation der Blutlauge oder der Lösung des Blutlaugensalzes — das durch Behandeln von Berlinerblau mit Alkali bereitet worden war — mit Schwefelsäure nicht genügte, weil er, wie es auch noch später oft geschah, den Eisengehalt dieser Cyanverbindung für eine Verunreinigung nahm, gelangte er, nach zahlreichen Versuchen, zu folgender Methode, eine eisenfreie Verbindung der färbenden Materie des Berlinerblaus zu gewinnen und aus dieser die färbende Materie abzuscheiden. Er kochte 2 Thle. Berlinerblau und 1 Theil rothen Quecksilberkalk (Quecksilberoxyd) mit 6 Thln. Wasser einige Minuten lang, filtrirte, goss die mercurialische Lösung auf $1^1/_2$ Thle. Eisenfeilspähne, setzte $^3/_8$ Thle. concentrirte Vitriolsäure hinzu, schüttelte anhaltend, zur Abscheidung des metallischen Quecksilbers, decantirte die Flüssigkeit und destillirte davon den vierten Theil ab. Die färbende Materie (das Cyan) wurde bei diesem Processe von dem Berlinerblau an das Quecksilber übertragen, das Quecksilber durch das Eisen ausgefällt, die Vereinigung des letzteren mit dem Cyan durch den Zusatz von Vitriolsäure verhindert, und dabei zugleich, wie wir jetzt erkennen, die Vereinigung des Cyans mit Wasserstoff herbeigeführt.

Vor diesen, durch Scheele angestellten Versuchen, hatte schon Bergman des färbenden Princips im Berlinerblau als Berlinerblausäure erwähnt; Morveau nannte die Säure später *Acide prussique* (*Acidum borussicum*, Preussische Säure!); Andere gaben ihr die Namen zootische Säure (*Acidum zooticum*) und Blausäure.

Nach Scheele trug besonders Berthollet zur Kenntniss der Blausäure bei; er schloss aus seinen Versuchen, dass dieselbe nur Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff enthalte, also eine sauerstofffreie Säure sei, erwähnte auch, dass sie in dieser Hinsicht dem Schwefelwasserstoffe gleiche. Im Jahre 1809 gelang es zuerst Ittner, die wasserfreie Blausäure, aber nur in Gasform, darzustellen und er bestätigte, so wie auch später Porret, die Ansicht Berthollet's, dass sie keinen Sauerstoff enthalte. Endlich ermittelte Gay-Lussac, wie schon beim Cyan Seite 1123 angeführt worden ist, im Jahre 1815 die Eigenschaften, den chemischen Charakter und die genaue quantitative Zusammensetzung der Blausäure, nahm sie, wofür sie jetzt noch gilt, für eine Wasserstoffsäure und gab ihr, von dem Radical *Cyanogène*, den Namen *Acide hydrocyanique*, der zu Cyanwasserstoffsäure verdeutscht ist.

In der Natur kommt Blausäure wahrscheinlich nie fertig gebildet vor. Zwar resultirt, wenn man bittere Mandeln, Kirschkerne, überhaupt die Kerne der Früchte der Drupaceen, mit Wasser anstösst und der Destillation unterwirft, ein blausäurehaltiges Destillat, aber die Blausäure ist hier nicht Educt, sondern Product der Zersetzung gewisser Bestandtheile der genannten Substanzen, so bei den Mandeln, wie genau gekannt ist, des Amygdalins. Man darf glauben, dass auf ähnliche Weise die Blausäure auch in das blausäurehaltige Destillat kommt, welches die Kirschlorbeerblätter (die Blätter von *Prunus Laurocerasus*), die Blätter, die Rinde von *Prunus Padus* und verschiedene Theile anderer Pflanzen aus den natürlichen Familien der Pomaceen, Amygdaleen und mancher Spiräen bei der Destillation mit Wasser liefern. [1])

Die Cyanwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, wie die Wasserstoffsäuren von Chlor, Brom u. s. w., sie ist eine Flüssigkeit, aber eine höchst flüchtige, deren Dampf bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Tension hat, welche also bei dieser Temperatur bedeutend verdampft. Sie lässt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen und die Lösung in Wasser, die wässerige Cyanwasserstoffsäure, oder wässerige Blausäure, lässt sich destilliren.

Von der Bereitung der **wässerigen Blausäure** mag zunächst die Rede sein, da die wässerige Säure das Material zur Bereitung der wasserfreien Säure ist oder liefert. Man gewinnt die wässerige Blausäure durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure. 3 Thle. grob gepulvertes Blutlaugensalz werden in einem Kolben, der über einer geeigneten Heizvorrichtung steht (Windofen, Gasofen, Lampe), mit einem Gemenge aus 2 Thln. englischer Schwefelsäure und 4 bis 6 Thln. Wasser übergossen. Mittelst einer passend gebogenen, hinreichend weiten Glasröhre und durchbohrter Körke wird der Kolben mit dem bekannten Röhren-Kühlapparate in Verbindung gesetzt. Ist der Kolben einer der grösseren, so muss sein Hals oben verengt sein (Fig. 83, S. 315). Der auf dem Kolben befestigte Schenkel der Glasröhre muss unter dem Korke hervorragen und hier schräg abgeschnitten sein (Seite 193). An dem unteren Ende der Kühlröhre ist mittelst eines durchbohrten Korkes eine gebogene Röhre befestigt, deren senkrechter Schenkel in eine etwas Wasser enthaltende Vorlageflasche so tritt, dass er ein wenig in das Wasser taucht [2]). Die Flasche steht auf übereinander geschichteten Brettchen, um sie beliebig tiefer stellen zu können.

Ist der Apparat wie angegeben zusammengestellt, so destillirt man lebhaft, das Kühlwasser nicht schonend. Das zuerst Uebergehende ist die concentrirteste Blausäure; dieselbe schwimmt wegen des geringen specifi-

[1]) Vergl. Wicke, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 79, Bd. LXXXVIII, S. 175.

[2]) Man findet an dem fraglichen Kühlapparate nicht selten die Kühlröhre selbst unten gebogen. Dies ist unzweckmässig, die Röhre wird dadurch zerbrechlich und schwieriger zu reinigen; auch gewährt die Beweglichkeit des gebogenen Theils Vortheil. Die Befestigung der gebogenen Röhre an der Kühlröhre ist häufig auch nicht zweckmässig; die erstere darf nicht durch einen Kork gehen und mittelst dieses Korks in der Kühlröhre befestigt werden, sondern der Kork muss in jener, oben erweiterten Röhre stecken und ein so weites Bohrloch haben, dass er auf die Kühlröhre geschoben werden kann, kurz, die Kühlröhre muss in die Vorstossröhre hineintreten.

schen Gewichts auf dem vorgeschlagenen Wasser; um sie mit diesem zu vermischen, bewegt man die Vorlageflasche von Zeit zu Zeit. In dem Maasse als sich die Menge der Flüssigkeit in der Vorlageflasche vermehrt, nimmt man ein Brettchen der Unterlage weg, damit die Kühlröhre, oder vielmehr deren Vorstoss, stets nur wenig in die Flüssigkeit tauche. Die Destillation wird beendet, sobald der Inhalt des Kolbens anfängt einzutrocknen.

Anstatt des Kolbens kann eine tubulirte Retorte genommen werden; der Hals derselben muss dann aber schräg aufwärts gerichtet und mittelst einer Glasröhre mit dem Kühlapparate verbunden werden. Es zieht sich nämlich während der Destillation eine blaue Substanz als äusserst dünnes Häutchen an der Wand des Destillirgefässes in die Höhe und gelangt unfehlbar in die Kühlröhre, wenn der Hals der Retorte schräg herabhängt.

Die Zersetzung, welche das Blutlaugensalz bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure erleidet, ist nicht so einfach, als es auf den ersten Blick wohl scheint. Das Blutlaugensalz ist, wie wir wissen, Kalium-Eisencyanür, der Formel: 2 KaCy, FeCy + 3 aq. entsprechend. Alle Versuche haben nun dargethan, dass bei der Destillation desselben mit verdünnter Schwefelsäure das Eisencyanür keine Zersetzung erleidet, ja dass nicht einmal das Cyankalium vollständig zerlegt wird. Der Rückstand in der Retorte, nach beendeter Destillation, besteht aus schwefelsaurem Kali und einem grünlichweissen unlöslichen Körper, welcher Cyankalium und Eisencyanür enthält. Bis zu welchem Betrage die Zersetzung des Cyankaliums erfolgt, darüber sind die Meinungen getheilt. Gay-Lussac und Wackenroder geben an, dass $^2/_3$ des Cyans des Cyankaliums als Cyanwasserstoffsäure erhalten werden, während nach Liebig $^9/_{10}$ und nach Mitscherlich, Geiger, Everitt, Thaulow und Williamson $^3/_4$ des Salzes zerlegt werden [1]).

Streng genommen darf man nicht sagen, dass das Cyankalium des Salzes wie Cyankalium (KaCy) zerlegt werde, nämlich nach der Gleichung: KaCy und HO, SO_3 und aq. = HCy und aq. und KaO, SO_3 (Salzsäure-Process). Man erinnere sich, dass verdünnte Schwefelsäure aus Blutlaugensalz nicht Cyanwasserstoffsäure entwickelt, weil diese mit dem Eisencyanür sich verbindet. Die Blausäure muss daher ein Zersetzungsproduct dieser Verbindung des Wasserstoffeisencyanürs sein.

Wird das Blutlaugensalz als Ferrocyankalium: Ka_2Cfy, betrachtet, so muss man das Auftreten von Blausäure bei der Destillation des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, aus der Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure erklären. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Salz entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und diese zerfällt bei der Destillation, giebt Cyanwasserstoffsäure aus.

Mit der Menge der Cyanwasserstoffsäure, welche aus dem Blutlaugensalze resultirt, muss begreiflich die Zusammensetzung des grünlichweissen Körpers im Rückstande im Zusammenhange stehen; die Formeln: 2 KaCy, 3 FeCy — KaCy, 5 FeCy — KaCy, 2 FeCy für den Körper, entsprechen den obigen verschiedenen Angaben über die Ausbeute an Cyanwasserstoffsäure [2]). Nach meinen Versuchen liefern 100 Blutlaugensalz, bei sorgfältigem Arbeiten, 18 Cyanwasserstoffsäure. Wird angenommen, dass $^3/_4$

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 228; Ebend. Bd. LVII, S. 227; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 247. — [2]) A. o. a. O.

des Cyankaliums des Salzes zerlegt werden, so müsste die Ausbeute an Blausäure etwas über 19 Procent des Salzes betragen; wird angenommen, dass $^2/_3$ des Cyankaliums ihr Cyan als Cyanwasserstoffsäure abgeben, so würde die Ausbeute 17 Procent sein. Da meine Versuche 18 Procent geliefert haben, und doch nicht ohne allen Verlust gearbeitet werden kann, so muss ich glauben, dass die erstere Annahme die richtigere sei. Nach dieser bedürfen 4 Thle. Blutlaugensalz $1^1/_2$ Thle. englischer Schwefelsäure, um so zersetzt zu werden, dass aus dem (zersetzten) Cyankalium neutrales schwefelsaures Kali entsteht, also 3 Thle. englischer Schwefelsäure, damit zweifach schwefelsaures Kali sich bilde. Obgleich die kleinere Menge Schwefelsäure ausreicht, um die Blausäure zu erhalten, ist es doch rathsam eine grössere Menge zu nehmen. Neutrales schwefelsaures Kali ist ein sehr wenig lösliches Salz, dessen Ausscheidung das sogenannte Stossen bei der Destillation vermehrt, ohne welches es schon nicht abgeht, wegen der Ausscheidung des grünen, pulverigen Körpers. Ich habe das oben angegebene Verhältniss, 3 Thle. Blutlaugensalz und 2 Thle. Schwefelsäure, in der Praxis bewährt gefunden. Ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist unstatthaft, da dieser zersetzend auf die Blausäure einwirkt.

Selbstverständlich ist die Concentration der auf oben beschriebene Weise dargestellten Blausäure, nämlich deren Gehalt an Cyanwasserstoffsäure, abhängig von dem Grade der Verdünnung der Schwefelsäure und von der Menge des vorgeschlagenen Wassers. Bei der grossen Giftigkeit der Blausäure erscheint eine Säure von 6 Procent Gehalt schon als eine starke Säure. 1 Thl. Blutlaugensalz kann, nach meinen obigen Versuchen, 3 Thle. solcher Säure liefern, natürlich eine entsprechend kleinere oder grössere Menge stärkerer oder schwächerer Säure. Man wird also für die Bereitung 6procentiger Säure 3 Thle. Blutlaugensalz und 2 Thle. Schwefelsäure, verdünnt mit 4 Thln. Wasser, in den Kolben oder die Retorte bringen und etwa $4^1/_2$ Thle. Wasser vorschlagen. Das Vorschlagen von Wasser ist nicht durchaus erforderlich, hat nur den Zweck, den Blausäuredampf sicherer zu verdichten und das Destillat weniger flüchtig zu machen, wenn dies nicht sehr concentrirt oder höchst concentrirt zu sein braucht. Es unterbleibt und die Schwefelsäure wird weniger verdünnt angewandt, wenn man höchst concentrirte Blausäure darstellen will. Für die Darstellung verdünnter Blausäure die Schwefelsäure stärker zu verdünnen, anstatt Wasser vorzuschlagen oder das Destillat zu verdünnen, ist unpraktisch, und auch unzweckmässig deshalb, weil dann das Stossen bei der Destillation unerträglich wird. Es destillirt sich schon besser, wenn man die Schwefelsäure mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt, als mit dem dreifachen.

Von den Eigenschaften und dem Verhalten der wässerigen Blausäure wird die Rede sein, nachdem die Darstellung der wasserfreien Blausäure, deren Eigenschaften und Verhalten betrachtet sind.

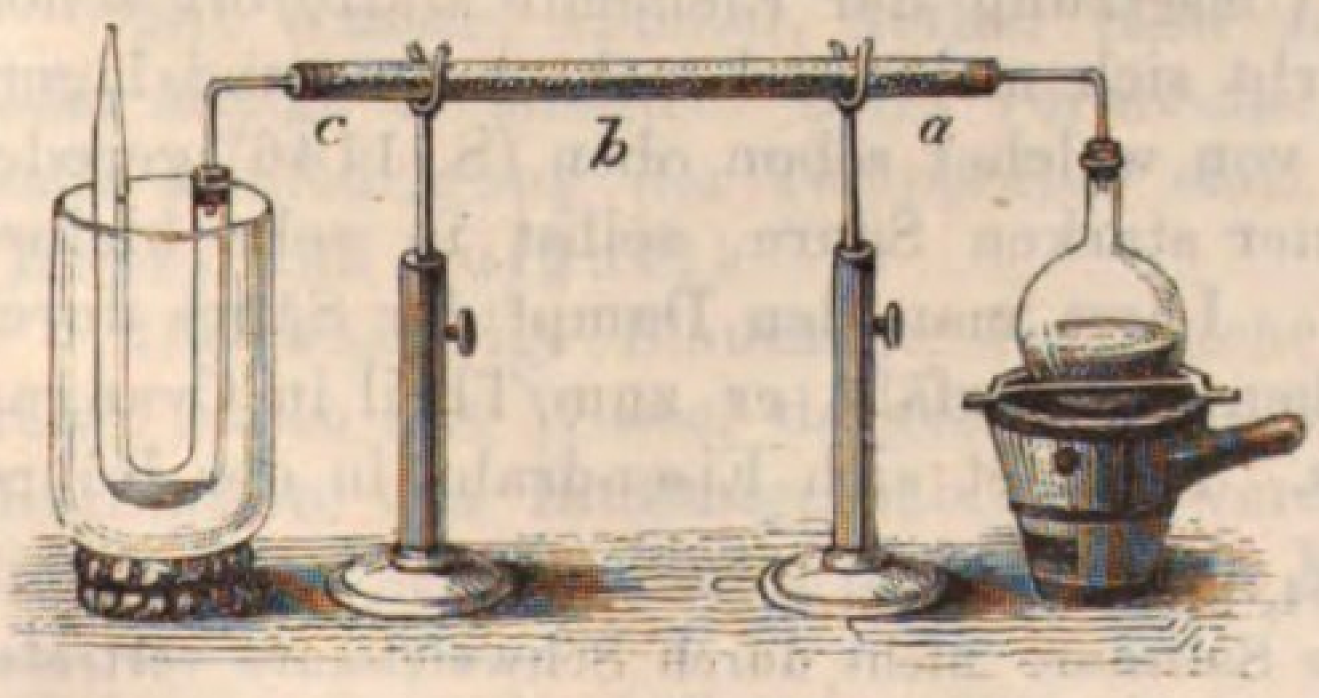
Aus Blutlaugensalz mittelst concentrirter Schwefelsäure wasserfreie Blausäure, oder auch nur fast wasserfreie, darzustellen, ist nicht möglich. Der zur Verflüssigung der Masse erforderliche Ueberschuss an Schwefelsäure wirkt zersetzend auf die Blausäure; es resultirt Kohlenoxydgas (Seite 1067). Aber aus der, durch Destillation von Blutlaugensalz mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhaltenen, concentrirten, wässerigen Blausäure

kann die wasserfreie Blausäure dargestellt werden. Trägt man in diese wässerige Säure Chlorcalcium in Stücken ein, nach und nach unter Abkühlung, so nimmt das Chlorcalcium das Wasser in Beschlag und über der Chlorcalciumlösung erscheint die wasserfreie Säure als gesonderte Schicht. Sie kann durch wiederholte Behandlung mit Chlorcalcium, auch wohl durch Destillation über dieses Salz, von der letzten Spur Wasser befreit werden. Diesen Weg zur Gewinnung der wasserfreien Säure schlug zuerst Trautwein vor; er destillirte von einem Gemenge aus 15 Thln. Blutlaugensalz, 9 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser 4 bis 5 Thle. ab und behandelte das Destillat mit Chlorcalcium wie angegeben. Ich erinnere nochmals daran, dass die wasserfreie Blausäure höchst flüchtig und höchst giftig ist, dass also ihre Bereitung die allergrösste Vorsicht erheischt.

Bequemer ist es, den bei der Destillation von Blutlaugensalz mit mässig verdünnter Schwefelsäure auftretenden Dampf der wässerigen Blausäure, durch Gefässe und Röhren gehen zu lassen, in denen sich wasserentziehende Substanzen befinden und dann den Dampf der entwässerten Säure durch starke Abkühlung zu verdichten. Gautier und Wöhler haben diesen Weg empfohlen. Man übergiesst, nach Wöhler, in einer Retorte 10 Thle. Blutlaugensalz mit 7 Thln. Schwefelsäure, verdünnt durch 14 Thle. Wasser, verbindet den schräg aufwärts gerichteten Hals der Retorte mit einer zweihalsigen Woulf'schen Flasche, auf deren Boden eine Lage Chlorcalcium oder rohes Cyankalium gebracht ist, ferner diese Flasche mit einer grossen, weiten, U-förmigen Chlorcalciumröhre und lässt endlich von dieser ab ein Gasleitungsrohr in eine hohe enge Verdichtungsflasche gehen. Die Woulf'sche Flasche und die Chlorcalciumröhre stehen in Gefässen, worin sich Wasser von 30° C. befindet, das auf dieser Temperatur erhalten wird; die Verdichtungsflasche ist durch Eis oder eine Kältemischung abgekühlt. Der bei der Destillation auftretende Dampf wird schon in dem Halse der Retorte theilweis entwässert, besonders wenn man diesen etwas abkühlt, er lässt einen anderen Theil Wasser in der Woulf'schen Flasche, den Rest in der Chlorcalciumröhre. Wird die Verdichtungsflasche sehr stark erkältet, so erstarrt die wasserfreie Blausäure; man muss deshalb Sorge tragen, dass sich die Oeffnung des Gasleitungsrohrs nicht verstopfe.

Auf ganz ähnliche Weise stellte schon Gay-Lussac die wasserfreie Blausäure aus Quecksilbercyanid und concentrirter Salzsäure dar; HgCy und HCl geben: HgCl und HCy. Er liess den, in einem Kolben durch gelindes Erwärmen von Quecksilbercyanid mit concentrirter Salzsäure entwickelten Blausäuredampf in eine mehrere Fuss lange Röhre treten, welche im ersten Drittheile Marmor, zur Beseitigung der abgedunsteten Chlorwasserstoffsäure, in den beiden anderen Drittheilen Chlorcalcium, zur Entwässerung, enthielt und mit welcher eine, durch Eis oder eine Kältemischung erkältete U-förmige Röhre in Verbindung gesetzt war, wie aus Fig. 247 ersichtlich. Es ergiebt sich aus

Fig. 247.



Früherem, dass die Salzsäure nicht im Ueberschusse genommen werden darf und die Röhre *a b c* auf 30° C. erwärmt werden muss. Nach Bussy und Buignet [1]) erhält man bei gelindem Erwärmen nicht die ganze Menge des Cyans des Cyanquecksilbers als Blausäure, ohngefähr ein Drittheil wird von dem entstehenden Quecksilberchlorid gebunden; durch Zusatz von Salmiak (Chlorammonium) wird diese Verbindung verhindert. Ein passendes Verhältniss der Materialien ist: 24 Quecksilbercyanid, 10 Salmiak, 21 Salzsäure von 1,6 specif. Gewicht [2]).

Vauquelin benutzte zur Zersetzung des Quecksilbercyanids Schwefelwasserstoff, anstatt der Salzsäure, anstatt des Chlorwasserstoffs; HgCy und HS geben: HgS und HCy. Er brachte das Cyanid in eine an beiden Seiten offene lange Glasröhre, verband dieselbe auf der einen Seite mit einem Apparate, welcher durch Chlorcalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas lieferte, auf der anderen Seite mit einer stark erkälteten Verdichtungsröhre oder Vorlage. Da das Cyanquecksilber weiss ist, das Schwefelquecksilber schwarz, so kann man die Zersetzung des ersteren sehr gut verfolgen. Wird die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases gehörig geregelt, so schreitet die Zersetzung von dem einen Ende der Röhre ganz allmälig zum anderen Ende fort und es lässt sich genau der Zeitpunkt erkennen, wo der Process unterbrochen werden muss, damit nicht Schwefelwasserstoffgas in die Blausäure gelange.

Die wasserfreie Blausäure, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wie schon oben gesagt, und zwar eine farblose dünnflüssige Flüssigkeit. Ihr specifisches Gewicht ist bei 7° C. 0,7058, bei 18° C. 0,6967 (Gay-Lussac). Sie erstarrt, nach Gay-Lussac, bei — 15° C. zu einer weissen faserigen Masse, während Schulz behauptet, dass vollkommen wasserfreie Säure noch nicht bei — 37 C°. starr werde. Der Siedepunkt liegt bei 26,5° C. und bei 4,5° C. beträgt die Tension ihres Dampfes schon eine halbe Atmosphäre. Sie verdampft bei gewöhnlicher Temperatur so schnell, dass ein Tropfen, den man an einem Glasstabe an die Luft bringt, theilweis erstarrt (Gay-Lussac). Das Umgiessen der Säure muss mit der äussersten Vorsicht geschehen, damit der Dampf nicht eingeathmet werde; ein Tropfen der Säure, auf die Zunge eines Hundes gebracht, tödtet denselben fast augenblicklich. Ebenso auch tödtet sie, wenn sie durch Verletzungen ins Blut gelangt. Man kann nicht vorsichtig genug mit der Säure umgehen. Das specifische Gewicht des Dampfes ist von Gay-Lussac 0,9476 gefunden worden.

Sehr bemerkenswerth ist die Unbeständigkeit der Säure. Selbst in den best verschlossenen Gefässen und bei völligem Ausschluss von Luft und Licht findet in derselben eine Umsetzung der Elemente statt, oft schon nach wenigen Stunden. Sie färbt sich mehr und mehr braun und lagert die schwarzbraune Substanz ab, von welcher schon oben (S. 1146) geredet wurde. Das Vorhandensein einer starken Säure, selbst in sehr kleiner Menge, hindert die Zersetzung. Lässt man den Dampf der Säure durch ein glühendes Porzellanrohr gehen, so zerfällt er zum Theil in Cyangas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas. Befindet sich Eisendraht in der Röhre,

1) Chem. Centralbl. 1864. S. 554, auch S. 824.

2) Ich will bemerken, dass die Salzsäure nicht durch Schwefelsäure vertreten werden kann; Sauerstoffsäuren zersetzen das Cyanquecksilber nicht.

so treten Stickstoffgas und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen auf und der ausgeschiedene Kohlenstoff verbindet sich theils mit dem Eisen, theils lagert er sich auf demselben ab. Kalium, in dem Dampfe erhitzt, giebt Cyankalium, deplacirt den Wasserstoff (HCy und Ka geben: KaCy und H).

Angezündet verbrennt der Dampf mit wenig leuchtender Flamme; mit Sauerstoffgas giebt er ein Gemenge, das im Eudiometer durch den elektrischen Funken äusserst heftig explodirt. Wird der Dampf über glühendes Kupferoxyd geleitet, so resultiren Kohlensäuregas und Stickstoffgas in dem Volumen-Verhältnisse 2 : 1, und gleichzeitig Wasser; das Oxyd wird reducirt (HC_2N und 5 CuO geben: 2 CO_2 und N und HO und 5 Cu). Bleisuperoxyd wird in dem Dampfe glühend. Chlorgas zersetzt unter Mitwirkung von Sonnenlicht die wasserfreie Blausäure; es entstehen Chlorwasserstoff und Chlorcyan (siehe starres Chlorcyan). Mit verschiedenen Chloriden geht sie Verbindungen ein, so mit Titanchlorid, Zinnchlorid, Antimonchlorid, Eisenchlorid (Klein [1]). Das übrige chemische Verhalten der wasserfreien Säure ist das der wässrigen (siehe unten).

Die Zusammensetzung der wasserfreien Blausäure lässt sich wie die jeder anderen flüssigen organischen stickstoffhaltigen Verbindung ermitteln. Schon nach der Analogie mit der Chlorwasserstoffsäure kann man schliessen, dass 1 Vol. Blausäuredampf aus $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Cyangas bestehe. Das specifische Gewicht des Dampfes bestätigt dies. Es wiegen:

$^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas	0,0346
$^1/_2$ Vol. Cyangas	0,8980
Summa des Gewichts . . .	0,9326

Der Versuch hat das specifische Gewicht des Blausäuredampfes, das Gewicht von 1 Vol. Dampf, zu 0,9476 ergeben, wie oben angeführt. Dass 1 Vol. Blausäuredampf $^1/_2$ Volumen Wasserstoffgas enthält, kann auch direct ermittelt werden. Zerlegt man nämlich Blausäuredampf über Quecksilber durch Kalium, wozu der Apparat Fig. 118 S. 427 dient, so resultirt die Hälfte seines Volumens Wasserstoffgas.

Die einfachste Formel, welche sich aus dem Volumen-Verhältniss ergiebt, ist: HCy; sie repräsentirt wenn H = 2 Vol. und Cy gleich 2 Vol. das normale Aequivalentvolum 4; wenn H = 1 Vol. und Cy = 1 Vol. das unter diesen Umständen normale Aequivalentvolumen 2 (S. 1132).

Berücksichtigt man die Bildung von Blausäure durch Austreten von Wasser aus ameisensaurem Ammon, so erscheint die Blausäure als Nitril der Ameisensäure: $H_4N\Theta H\Theta_2 = 2\,H_2\Theta = \overset{\prime\prime\prime}{\Theta}H\}N$.

Mit Wasser, Alkohol, Aether lässt sich die wasserfreie Blausäure in jeder Menge vermischen. Beim Vermischen mit Wasser findet auffallenderweise Erniedrigung der Temperatur statt und doch zugleich Verdichtung (Bussy und Buignet).

Die wässerige Blausäure wird nicht durch Vermischen der wasserfreien Säure mit Wasser dargestellt, sondern, wie oben angegeben, durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Sie riecht, stark verdünnt, nach bitteren Mandeln, das heisst, hat den Ge-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 85.

ruch, welcher sich beim Anstossen der bitteren Mandeln mit Wasser entwickelt (S. 1147). Man hüte sich an concentrirte Säure zu riechen. Sie schmeckt nicht sauer und reagirt auch nicht sauer. Auf Zusatz von alkalischen Basen und kohlensauren Alkalien verschwindet der Geruch und erhitzt man eine mit Blausäure vermischte Lösung von kohlensaurem Natron, so wird Kohlensäure entwickelt, ein Beweis, dass Cyanmetall entsteht. Kohlensäure-Salze der alkalischen Erden werden von der Blausäure nicht zerlegt; man kann die wässrige Säure über kohlensauren Kalk abdestilliren, ohne dass Cyancalcium gebildet wird. Ist Gelegenheit zur Bildung von Doppelcyaniden vorhanden, so werden Kohlensäure-Salze leicht zersetzt; beim Zusammenbringen von Blausäure, Zinkoxyd und kohlensaurem Kali entsteht Kaliumzinkcyanid. Auch Borsäure-Salze werden von Blausäure nicht zerlegt; destillirt man die Säure über Borax, so geht sie vollständig über; beigemengte stärkere Säuren werden zurückgehalten; beiläufig ein Mittel, um solche Säuren, namentlich Salzsäure, von Blausäure zu trennen.

Mit grosser Leichtigkeit wird Quecksilberoxyd von der Säure aufgenommen; es entsteht Quecksilbercyanid, das beim Verdampfen der Lösung in Krystallen erhalten wird. Aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, ebenso aus Quecksilberchlorür, scheidet die Säure metallisches Quecksilber ab.

Die Blausäure giebt einen weissen käsigen, dem Chlorsilber ganz ähnlichen Niederschlag, wenn man ihr eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzt; er ist Cyansilber. Vom Chlorsilber unterscheidet sich der Niederschlag dadurch, dass er am Lichte weiss bleibt, nicht violett wird, und dass er durch mehrstündige Digestion mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht bei 100° C. Zersetzung erleidet, rascher, wenn man ihn damit in einer zugeschmolzenen Röhre bei 150° C. digerirt (Carius, Kraut [1]).

Eisensalzlösungen sind ohne Wirkung auf Blausäure; mischt man aber der Säure Kalilauge hinzu, dann etwas Eisenvitriollösung, der einige Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt sind [2]), rührt man tüchtig durch und macht man die Flüssigkeit durch Salzsäure sauer, so scheidet sich ein dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau aus. Aeusserst kleine Mengen von Blausäure sind auf diese Weise zu erkennen; der Niederschlag entsteht dann nicht sogleich, die Flüssigkeit färbt sich blaugrün und lagert erst nach mehreren Stunden Berlinerblau ab.

Setzt man zu der Säure etwas gelbe Schwefelammoniumlösung, verdampft man das Gemisch in einem Schälchen, bis der Rückstand vollkommen farblos geworden, macht man diesen dann mittelst Salzsäure schwach sauer, so bringt Eisenchloridlösung darin eine blutrothe Färbung hervor. Auch dies ist ein sehr empfindliches und charakteristisches Erkennungsmittel der Blausäure. Es entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Blausäure Rhodanammonium (sulfocyansaures Ammonium), das mit Eisenchloridlösung die rothe Färbung giebt (Seite 1143).

Sehr eigenthümlich wirken manche Säuren, so namentlich Salzsäure und Schwefelsäure, bei Gegenwart einer gewissen Menge Wasser auf Blau-

[1]) Chem. Centralbl. 1864. S. 528. — [2]) Man löst Eisenvitriol in sehr verdünnter Eisenchloridlösung.

säure; sie veranlassen nämlich die Entstehung von Ammoniumsalz und Ameisensäure:

$H(C_2N)$ und HCl und 4 HO geben: $(H_4N)Cl$ und $C_2H_2O_4$
$H(C_2N)$ und HO,SO_3 und 4 HO geben: $(H_4N)O,SO_3$ und $C_2H_2O_4$

oder:

HCN und HCl und 2 H_2O geben: H_4NCl und CH_2O_2
2 (HCN) und H_2SO_4 und 4 H_2O geben: $(H_4N)_2SO_4$ und 2 CH_2O_2

Man entsinne sich, dass, im Gegensatz hierzu, ameisensaures Ammon beim Erhitzen Blausäure und Wasser liefert (Seite 1128).

Wegen dieser Wirkung der Schwefelsäure auf die Blausäure muss bei der Darstellung der letzteren aus Blutlaugensalz ein Ueberschuss an Schwefelsäure vermieden werden (Seite 1150). Aber wenn nun ein solcher auch vermieden wird, eine kleine Menge von Ameisensäure findet sich doch im Destillate und diese ist es, welche das Destillat haltbar macht. Frei von jeder Spur einer stärkeren fremden Säure erleidet die wässrige Blausäure allmälig dieselbe Zersetzung, welche in der wasserfreien Säure sehr bald eintritt; sie färbt sich gelb, braungelb und lässt die mehrfach erwähnte braune Substanz fallen. Von der Ameisensäure rührt auch die saure Reaction des Destillats her. Es mag bemerkt werden, dass bei der Darstellung der Blausäure mittelst Phosphorsäure, anstatt Schwefelsäure, ein haltbares Präparat nicht resultirt, also Ameisensäure nicht entsteht.

Ure hat eine Tabelle über die Beziehung zwischen dem Gehalte und dem specifischen Gewichte der wässerigen Blausäure gegeben. Nach dieser hat eine Blausäure von 2 Proc. Gehalt das specif. Gew. 0,9974, von 3 Proc. das specif. Gew. 0,9958, von 4 Proc. das specif. Gew. 0,9940, von 5 Proc. das specif. Gewicht 0,9923. Für Säure von grösserem Gehalte sind die Angaben so auffallend, dass ich sie nicht mittheilen mag. Man ermittelt auch nie den Gehalt aus dem specifischen Gewichte, sondern auf analytischem Wege und dieser bietet keine Schwierigkeiten. Man setzt einer gewogenen, wenn nöthig verdünnten Menge der Blausäure, eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bis zur vollständigen Fällung und hierauf einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Nach tüchtigem Rühren oder Schütteln lagert sich das Cyansilber so ab, dass die Flüssigkeit vollkommen klar darüber steht und es durch Decantiren ausgewaschen werden kann. Man sammelt es auf einem Filter, wäscht es noch vollständig aus, wenn nöthig, trocknet es und bestimmt sein Gewicht. Das Filter zum Sammeln ist entweder ein getrocknetes und gewogenes, oder es ist ein Filter, zu welchem man ein Tarafilter gemacht hat (Seite 262 u. 672). 100 Cyansilber entsprechen 20,15 Blausäure; 5 Cyansilber also genau genug 1 Blausäure. Nimmt man daher 10 Grm. (100 Decigrammen) der Blausäure zur Untersuchung, so erfährt man den Procentgehalt der Blausäure, wenn man das Gewicht des erhaltenen Cyansilbers, in Decigrammen ausgedrückt, durch 5 dividirt. Sind z. B. 1,25 Grm. = 12,5 Decigrammen Cyansilber erhalten worden, so enthält die Blausäure $\frac{12,5}{5} = 2,5$ Procent wasserfreie Blausäure, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure. Werden 100 Gran (Apothekergewicht) der Blausäure angewandt, so dividirt man das Gewicht des Cyansilbers in Granen, durch 5.

Das Abwägen einer solchen bestimmten, einfachen Gewichtsmenge Blausäure, für den Versuch, ist übrigens nur bei sehr verdünnter Säure zulässig; ist concentrirte Säure auf den Gehalt zu prüfen, so giesst man eine kleine Menge davon in ein tarirtes Stöpselglas, bestimmt das Gewicht und verdünnt mit Wasser (Seite 463). Man kann auch etwas Wasser vorher in das Glas geben und mit diesem tariren. Aus der erhaltenen Menge Cyansilber erfährt man die Menge der Blausäure in dem angewandten Gewichte der Säure, woraus dann der Procentgehalt berechnet wird. Angenommen es seien 1,48 Grm. Blausäure angewandt und 1,52 Grm. Cyansilber erhalten worden. 1,52 Grm. Cyansilber entsprechen $\frac{1,52}{5} = 0,304$ Grm. wasserfreier Blausäure. Diese sind in 1,48 Grm. der Blausäure enthalten, der Gehalt in Procenten ist also 20,53 (1,48 : 0,304 = 100 : 20,53).

Rascher und ebenso genau, wenn nicht genauer, erfährt man den Gehalt der Blausäure, auf maassanalytischem Wege, durch Titriren mit Zehntel-Silberlösung [1]). Man operirt wie zur maassanalytischen Bestimmung des Chlors in Chloriden (Seite 672). 1 CC. Zehntel-Silberlösung zeigt 0,0027 Grm. Blausäure an. Angenommen man habe 5 Grm. einer Blausäure, hinreichend mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, in einer Schüttelflasche mit der Silberlösung titrirt, bis ein Tropfen der Lösung in der klaren Flüssigkeit eben nicht mehr eine Trübung hervorbrachte, und es seien dazu 40 CC. Silberlösung erforderlich gewesen, so sind in den 5 Grm. der angewandten Blausäure 0,0027 . 40 = 0,108 Grm. wasserfreier Blausäure enthalten, was 2,16 Procent beträgt (5 : 0,108 = 100 : 2,16). Bei so verdünnter Blausäure, deren specifisches Gewicht von dem specifischen Gewichte des Wassers nicht beachtenswerth abweicht, kann das Abwägen durch Abmessen ersetzt werden, kann man z. B. 5 CC. pipettiren und für 5 Grm. gelten lassen. Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass man eine so giftige Flüssigkeit, wie die Blausäure ist, nicht ohne weiteres mit dem Munde in die Pipette saugen darf; man muss eine Pipette anwenden, auf welcher eine Röhre befestigt ist, die ein Gemisch von Kalk und Glaubersalz enthält; sie mag, zum Ueberfluss, hier abgebildet werden Fig. 248 [2]). Hat man eine solche Röhre nicht zur Hand, so füllt man die Blausäure in eine Mohr-sche Bürette und lässt aus dieser das zum Versuche bestimmte Volumen ablaufen.

Fig. 248.



Sollten die verbrauchten CC. Silberlösung unmittelbar Procente wasserfreier Blausäure anzeigen, so müssten von der zu untersuchenden Blausäure 0,27 Grm. ($^1/_{100}$ Aeq. Cyanwasserstoffsäure in Grammen) genommen werden, das ist eine Menge, die sich weder genau abwägen, noch genau pipettiren oder abmessen lässt. Bei verdünnter Säure kann man das Zehnfache nehmen, also 2,7 Grm. oder CC; 10 CC. der Silberlösung entsprechen dann 1 Proc. Blausäure. Es ist aber auch dann noch zweckmässig, ein Viel-

[1]) 17 Grm. salpetersaures Silberoxyd im Liter (Seite 266).
[2]) Es ist die Pipette, mit welcher man auch Chlorwasser pipettirt (Seite 670).

faches davon abzuwägen oder abzumessen, zu verdünnen und einen entsprechenden Theil dieser Flüssigkeit zu verwenden. Man bringt z. B. 13,5 Grm. oder CC. der Säure in ein 100 CC. Glas, verdünnt sie bis 100 CC. und nimmt 20 CC. der Flüssigkeit zum Versuche. In diesen sind 2,7 Grm. der zu untersuchenden Blausäure enthalten. Für stärkere Säure nimmt man nur 10 CC. zum Versuche, 5 CC. Silberlösung zeigen dann 1 Procent Blausäure an.

Es giebt noch ein anderes Verfahren, die Blausäure mittelst Silberlösung zu titriren, ein Verfahren, bei welchem das Ende der Reaction nicht daran erkannt wird, dass die Silberlösung nicht mehr eine Trübung hervorbringt, sondern daran, dass sie eine Trübung hervorbringt. Da nun, wie man meint, das Eintreten einer Trübung in einer klaren Flüssigkeit besser zu erkennen ist, als das Nichteintreten einer Trübung in einer Flüssigkeit, in welcher ein Niederschlag sich befindet, so pflegt dies von Liebig herrührende Verfahren vorgezogen zu werden. Es gründet sich darauf, dass in einer alkalischen Lösung von Cyankalium, durch Silberlösung nicht sofort ein bleibender Niederschlag entsteht, sondern dass das Cyansilber zunächst mit Cyankalium das lösliche Doppelcyanür: KaCy, AgCy, bildet. Erst wenn dies entstanden ist, erfolgt die Ausscheidung von Cyansilber. Man erkennt, dass dann genau die Hälfte des Cyans des Cyankaliums an Silber getreten ist, dass also 1 Aeq. Silber 2 Aeq. Cyan oder Cyanwasserstoffsäure anzeigt. Es ändert in der Sache nichts wesentlich, wenn die Cyankaliumlösung etwas Chlorid (Kochsalz) enthält; die das Ende der Reaction anzeigende Ausscheidung ist dann Chlorsilber. Man operirt wie folgt.

Eine gewogene oder pipettirte Menge der zu prüfenden Blausäure wird mit Kalilauge oder Natronlauge ziemlich stark alkalisch gemacht und eventuell verdünnt. Nachdem man dieser alkalischen Flüssigkeit einige Tropfen Kochsalzlösung zugegeben hat, lässt man in dieselbe von der Zehntel-Silberlösung einfliessen, bis eine, beim Umschütteln bleibende Trübung entsteht. Jeder CC. der verbrauchten Silberlösung zeigt 0,0054 Grm. wasserfreie Blausäure an. Sollten die verbrauchten CC. Silberlösung unmittelbar Procente Blausäure anzeigen, so müssten von der zu prüfenden Säure 0,54 Grm. genommen werden. Nimmt man 5,4 Grm., so entsprechen 10 CC. der Silberlösung 1 Procent wasserfreier Blausäure. Für diesen Fall kann man 13,5 Grm. oder CC. der Säure zu 100 CC. verdünnen und 40 CC. der Flüssigkeit zu dem Versuche verwenden. Nimmt man 20 CC., so zeigen 5 CC. Silberlösung 1 Procent Blausäure an. Mir sagt das Verfahren nicht so zu, wie das vorige, weil sich die eintretende Trübung anfangs als feiner, zweifelhaft zu erkennender Staub zeigt, nicht als Wolke, aber es hat den unbestreitbaren Vorzug, dass es anwendbar ist, auch wenn Salzsäure neben Blausäure sich findet.

Die wässerige Blausäure wird in den Laboratorien vorzüglich zur Darstellung von Cyanquecksilber und Cyansilber verwandt, auch wohl zur Darstellung von Cyankalium (Bd. II, 2, S. 132.) benutzt. Die wasserfreie Säure dient zur Bereitung von Chlorcyan. In früherer Zeit war eine sehr verdünnte Säure, meistens eine Säure von 2 Procent Gehalt, ganz allgemein in den Apotheken als Medicament vorräthig (*Acidum borussicum*, *Acidum zooticum*, *Acidum hydrocyanicum*, *Acidum hydrocyanatum*), und manche

Pharmacopoeen haben noch jetzt eine solche Säure aufgenommen. Wegen der geringen Ausbildung der praktischen und analytischen Chemie zu jener Zeit und weil man annahm, dass möglicherweise manche Apotheker nicht befähigt sein könnten, den Gehalt des Präparats sicher zu bestimmen, wurden zahlreiche Vorschriften gegeben, nach denen ohne weiteres das Präparat von vorgeschriebener Stärke erhalten werden sollte. Diese Vorschriften, welche zum Theil nicht einmal zum Ziele führten, sind jetzt überflüssig. Wenn der Apotheker aus 1 Thl. Blutlaugensalz $8^1/_2$ bis 9 Thle. Blausäure bereitet auf oben (Seite 1150) angegebene Weise, unter Anwendung des Röhren-Kühlapparates, so wird das Präparat nahezu 2 Procent Blausäure enthalten. Das angewandte Blutlaugensalz muss aber rein sein [1]).

Kein gewissenhafter Apotheker wird sich auf diese Angabe verlassen, er wird das fertige Präparat auf den Gehalt prüfen. Da nun, im Falle das Präparat zu schwach befunden würde, eine Verstärkung nur durch stärkere Säure, welche nicht zur Hand ist, oder durch Rectification sich erreichen lässt, so liegt es als zweckmässig auf der Hand, dass der Apotheker das aus 1 Theil Blutlaugensalz erhaltene Destillat nicht sogleich auf 9 Theile verdünne, sondern dass er das Destillat vor der Verdünnung auf den Gehalt prüfe und es hierauf, so viel es erforderlich ist, verdünne. Er wird also z. B. 1 Unze Blutlaugensalz in den Kolben (oder Kochflasche) oder die Retorte bringen, 6 Drachmen englische Schwefelsäure, die mit $1^1/_2$ Unzen Wasser verdünnt sind, zugiessen, in die tarirte Vorlageflasche etwa 4 Unzen Wasser geben und destilliren bis der Rückstand in der Retorte einzutrocknen anfängt. Das gut gemischte Destillat, es wird gegen 6 Unzen betragen, wird dann auf den Gehalt geprüft und in bekannter Weise verdünnt. Man dividirt nämlich den gefundenen Gehalt durch den gewünschten, also hier durch 2, und erhält als Quotient die Menge Blausäure von 2 Proc. Gehalt, welche aus 1 Thl. des Destillats, das ist der stärkeren Blausäure, dargestellt werden muss (S. 392). Angenommen der Gehalt sei zu 2,9 Procent gefunden worden, so ist 1 Theil des Destillats zu $\frac{2,9}{2} = 1,45$ Theilen mit Wasser zu verdünnen, so sind also zu 100 Theilen des Destillats 45 Theile Wasser zu setzen. Man berechnet danach die Menge Wasser für die Menge des Destillats. Sind z. B. in der Vorlageflasche, nach Entnahme der zur Gehaltsprüfung erforderlichen Menge, noch 43 Drachmen Destillat geblieben, so müssen 19,3 Drachmen, also 19 Drachmen 18 Gran Wasser zugesetzt werden. Man erinnere sich, dass die Flasche tarirt wurde.

Für Apotheker, denen maassanalytische Utensilien fehlen, hat Liebig sein Prüfungsverfahren so abgeändert, dass es mit Apotheken-Utensilien ausgeführt werden kann. Es werden 18 Gran salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein) abgewogen. Es wird ferner ein Vierunzenglas auf der Receptirwage tarirt. Man legt nun zu der Tara 1714 Gran ($3^1/_2$ Unze 34 Gran), schüttelt das Silbersalz in die Flasche und giesst destillirtes Wasser zu, bis zur Herstellung des Gleichgewichts. Die so entstehende Silberlösung ist die Prüfungsflüssigkeit, von welcher 300 Gran 1 Procent wasserfreie Blausäure anzeigen, wenn 100 Gran Blausäure zur Prüfung verwandt

[1]) Mir ist Blutlaugensalz vorgekommen, das 12 Procent schwefelsaures Kali enthielt.

werden. Man wägt also 100 Gran der Blausäure in ein Vierunzenglas ab, verdünnt sie mit Wasser bis zu etwa einer Unze, giebt ein Körnchen Kochsalz zu und macht die Flüssigkeit durch Alkalilauge alkalisch. Man tarirt nun das Glas mit der Silberlösung und giesst von derselben nach und nach unter Umschütteln zu der alkalischen Flüssigkeit bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Man ermittelt dann wie viel Gran Silberlösung verbraucht wurden, diese Zahl, dividirt durch 300, ergiebt den Procentgehalt der Blausäure.

Von den Methoden, die officinelle Blausäure von bestimmtem Gehalte ohne Destillation zu bereiten, verdient nach meinem Dafürhalten nur die von Everitt Beachtung, obgleich sie jetzt auch überflüssig ist. Sie gründet sich darauf, dass Cyansilber und Salzsäure sich umsetzen zu Chlorsilber und Blausäure (AgCy und HCl geben: AgCl und HCy). Eine bestimmte Menge Cyansilber kann man leicht aus einer bestimmten Menge von salpetersaurem Silberoxyd erhalten; 50 Gran dieses Salzes liefern 40 Gran Cyansilber und diese geben 8 Gran wasserfreie Blausäure. Eine Salzsäure von bestimmtem Gehalte ist auch leicht zu bereiten; eine solche Säure ist nämlich die Säure von constantem Siedepunkte, die Säure von 1,104 specif. Gewicht (Seite 679). Dieselbe enthält 20 Proc. Chlor; 53 Gran dieser Säure sind zur Zersetzung von 40 Gran Cyansilber erforderlich. Wenn man daher den aus 50 Gran salpetersaurem Silberoxyd in einer Blausäure von unbestimmtem Gehalte erhaltenen Niederschlag durch Decantiren und wiederholtes Aufgiessen von Wasser sorgfältig auswäscht, ihn dann noch feucht in eine tarirte Flasche spühlt, 53 Gran der fraglichen Salzsäure und soviel Wasser hinzufügt, dass der Inhalt der Flasche 440 Gran beträgt, so muss nach erfolgter Zersetzung, welche bei anhaltendem Umschütteln erfolgt, die über dem Chlorsilber stehende Flüssigkeit 2 Proc. Blausäure enthalten [1]).

Wie schon oben gesagt wurde, ist die verdünnte Blausäure als Medicament fast ausser Gebrauch gekommen, aber blausäurehaltige Präparate, nämlich das Bittermandelwasser (*Aqua Amygdalarum amararum*) und das Kirschlorbeerwasser (*Aqua Laurocerasi*) werden noch häufig benutzt und doch wohl nur wegen ihres Gehalts an Blausäure. Wenn man nun berücksichtigt, welch unsichere Medicamente diese Wasser sind, nie von stets gleicher Beschaffenheit zu erhalten, so sollte man meinen, dass es zweckmässiger wäre, diese Wasser durch eine sehr verdünnte Blausäure, etwa eine Säure von $^1/_8$ Procent Gehalt zu ersetzen. Ersetzt man doch aus gleichem Grunde die Chinarinde durch Chinin. Man könnte eine Blau-

[1]) In gleicher Weise Cyanblei durch die erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, ist von Thomson empfohlen worden. — Die Zersetzung von Cyankalium in Lösung, durch die zur Bildung von Weinstein erforderliche Menge von Weinsäure, hat Clark vorgeschlagen. — Vauquelin räth an, in eine Lösung von Cyanquecksilber von bestimmtem Gehalte, der man einen Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas zu leiten. Nach eigenen Versuchen entführt das durch die Flüssigkeit gehende Schwefelwasserstoffgas eine bedeutende Menge von Cyanwasserstoffsäure; ich erhielt eine Blausäure von $1^1/_2$ Proc. Gehalt, anstatt einer Säure von $2^1/_2$ Proc. Gehalt, wie sie der Rechnung nach hätte resultiren sollen. Ohne Zusatz von Schwefelsäure geht das Schwefelquecksilber nicht zu Flocken zusammen, lässt sich die Flüssigkeit nicht filtriren. — Dem Verfahren, eine Blausäure von bestimmtem Gehalte durch Vermischen von wasserfreier Säure und Wasser darzustellen, kann ich, ohngeachtet der Empfehlung durch ausgezeichnete Chemiker, nicht das Wort reden. Die wasserfreie Blausäure ist eine gar zu gefährliche Flüssigkeit.

säure von 2 Procent Gehalt vorräthig haben und von dieser, nach Bedarf, 1 Theil mit 15 Theilen Wasser mischen. Beiläufig mag gesagt sein, dass sich der Gehalt des Bittermandelwassers und Kirschlorbeerwassers nach dem Liebig'schen Verfahren ermitteln lässt. Wendet man zum Titrirverfahren 54 Grm. der Wasser an, so zeigen 100 CC. der Zehntelsilberlösung 1 Proc. Blausäure an, 10 CC. also 0,1 Proc. u. s. w. Sind die Wasser trübe, von ätherischem Oel, so beseitigt man die Trübung durch Zusatz von Weingeist; man wird sonst die, das Ende der Reaction anzeigende Trübung nicht erkennen. Will man den Gehalt durch Wägung des Cyansilbers, welches die Wasser geben, ermitteln, so muss man nach dem Ausfällen des Cyans durch Silberlösung, den Niederschlag durch Zugeben von Ammoniakflüssigkeit lösen und hierauf, durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Salpetersäure, wieder abscheiden. Die Wasser enthalten nämlich, nach Feldhaus [1]) cyanwasserstoffsaures Benzaldehyd, dessen Cyan nur auf diese Weise gefällt wird. Feldhaus empfiehlt 100 Grm. Wasser, 1,2 Grm. salpetersaures Silberoxyd, 2 bis 3 CC. Ammoniakflüssigkeit. Man schüttelt tüchtig und säuert stark mit Salpetersäure an.

Noch einer Verwendung der Blausäure mag Erwähnung geschehen; die Säure wird bisweilen benutzt um Thiere zu tödten. Dazu die sehr verdünnte officinelle Säure zu nehmen, ist ganz unpassend, man sollte nie eine Säure von geringerem Gehalte als von 6 Procent anwenden.

Zur Erkennung und Auffindung der Blausäure. — Vergiftungen Anderer mit Blausäure sind nicht leicht möglich, theils weil die Blausäure dem Publikum nicht zugänglich ist, theils wegen ihres starken Bittermandelgeruchs. Die Blausäure ist aber das Gift, was am häufigsten von denen, welche mit der Chemie vertraut sind, zu Selbstvergiftungen benutzt wird. Die Nachweisung derselben im Mageninhalte macht keine Schwierigkeit. Ist die Menge nicht zu gering, und sind nicht gleichzeitig stark riechende Substanzen vorhanden, so giebt sich die Blausäure durch den Geruch zu erkennen. Auf den Geruch ist namentlich bei der Section zu achten. Die chemische Untersuchung auf Blausäure wird mit der Untersuchung auf Phosphor verbunden. Man destillirt die eventuell verdünnte und schwach angesäuerte Masse in dem Apparate, welcher S. 834 abgebildet ist. Die Prüfung, ob das Destillat auf die oben Seite 1154 beschriebene Weise Berlinerblau liefert, oder mit Schwefelammonium eingedampft Rhodanammonium giebt, entscheidet sicher über das Vorhandensein oder die Abwesenheit von Blausäure.

Cyankalium wirkt wie Blausäure und da dies Salz jetzt ausgedehnte technische Verwendung erleidet, so können Vergiftungen damit vorkommen. Das Untersuchungs-Verfahren ist dasselbe wie für Blausäure. Ob die Vergiftung durch Blausäure oder Cyankalium stattgefunden, ist auf chemischem Wege nicht zu entscheiden, da auch nicht saure Lösungen des Salzes bei der Destillation Blausäure geben.

Da Blutlaugensalz, ein Salz, welches nicht giftig ist, ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat liefert, wenn Massen, in denen es enthalten ist, in angegebener Weise destillirt werden, sobald dieselben sauer reagiren, wenn auch noch so schwach sauer, so muss man sich vor der Untersuchung

[1]) Chem. Centralbl. 1864, S. 1012.

auf Blausäure oder Cyankalium von der Abwesenheit dieses Salzes überzeugen, was auf die Weise geschieht, dass man eine Probe angesäuertes Filtrat der Massen mit Eisenchloridlösung prüft. Es darf nicht Berlinerblau entstehen. Giebt eine Masse, welche Blutlaugensalz enthält; nachdem sie mit reinem kohlensauren Kalk neutralisirt ist, bei der Destillation ein blausäurehaltiges Destillat, so muss neben Blutlaugensalz noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden sein. Es wäre übrigens zu ermitteln, ob Cyankalium in dem Magen durch vorhandene eisenhaltige Substanzen nicht zu Blutlaugensalz werden kann.

Verbindungen mit Chlor.

Es sind drei Verbindungen gekannt, welche von der Mehrzahl der Chemiker für Verbindungen von Cyan und Chlor gehalten werden, eine bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige, eine flüssige und eine starre Verbindung. Die Verschiedenheit ist aber nicht durch ein verschiedenes Verhältniss zwischen Cyan und Chlor bedingt, die drei Verbindungen haben vielmehr gleiche procentische Zusammensetzung, enthalten dieselben Mengen von Cyan (Kohlenstoff und Stickstoff) und Chlor. Man unterscheidet sie als gasförmiges, flüssiges und starres Chlorcyan. Das specifische Gewicht der gasförmigen Verbindung entspricht der Formel: $CyCl$; der Dampf der starren Verbindung hat ein dreimal so hohes specifisches Gewicht, was zu der Formel: Cy_3Cl_3 führt. Die Ursache der Verschiedenheit ist hiernach Polymerie. Man vermuthete, dass das specifische Gewicht des Dampfs der flüssigen Verbindung doppelt so hoch sei, als das der gasförmigen, dass derselben also deshalb die Formel: Cy_2Cl_2, zukomme, aber nach Salet haben der Dampf der flüssigen Verbindung und die gasförmige Verbindung gleiches specifisches Gewicht, so dass möglicherweise die gasförmige Verbindung nichts anderes ist als der Dampf der flüssigen Verbindung[1]). Manche Chemiker nehmen in der flüssigen Verbindung ein zweiwerthiges (zweiäquivalentiges) Cyan an, das Dicyan: $C_4N_2(\overset{\prime\prime}{Cy})$, in der starren Verbindung ein dreiwerthiges Cyan, das Tricyan: $C_6N_3(\overset{\prime\prime\prime}{Cy})$, wonach die gasförmige Verbindung Cyanchlorid: $CyCl$ ist, die flüssige, Dicyanchlorid: $\overset{\prime\prime}{Cy}Cl_2$, die starre, Tricyanchlorid: $\overset{\prime\prime\prime}{Cy}Cl_3$.

Gasförmiges Cyanchlorid, gasförmiges Chlorcyan. — Formel: $CyCl$. — In 100: Cyan 42,37, Chlor 57,63.

Das gasförmige Chlorcyan wurde zuerst von Berthollet beobachtet. Er erhielt es bei der Einwirkung von Chlor, das damals für oxydirte Salzsäure gehalten wurde, auf Scheele'sche Blausäure; er nahm es für oxydirte Blausäure. Gay-Lussac ermittelte später die Zusammensetzung und gab ihm den Namen Chlorcyansäure (*Acide chlorocyanique*); Serullas lehrte die Darstellung in reinem Zustande, untersuchte seine Eigenschaften und sein Verhalten.

Man füllt, nach Serullas, eine Flasche von 2 bis 3 Liter Capacität mit Chlorgas, schüttet auf jedes Liter Gas 5 Grm. (nach Gautier 7,5 Grm.)

[1]) Gautier, Chem. Centralbl. 1866, S 895.

gepulvertes und mit Wasser befeuchtetes Quecksilbercyanid in dieselbe und lässt sie, verschlossen, im Dunkeln stehen. Nach ohngefähr 24 Stunden ist die Farbe des Chlors verschwunden, sind nämlich Quecksilberchlorid und Cyanchlorid entstanden (HgCy und 2 Cl geben: HgCl und CyCl). Man stellt dann die Flasche in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, wodurch das Cyanchlorid an den Wänden der Flasche zu Krystallen verdichtet wird. Hierauf giesst man in die Flasche ein wenig Wasser — auf 3 Litre Capacität etwa 100 Grm. Wasser — worin die Krystalle schmelzen und sich lösen. Die entstandene Lösung bringt man nun endlich in eine kleine Retorte, oder in einen kleinen Kolben, die durch ein Gasleitungsrohr mit einer Chlorcalciumröhre und einer Vorlage-Flasche in Verbindung stehen, welche letztere durch eine Kältemischung stark erkältet ist. Beim Erhitzen des Kolbens oder der Retorte entwickelt sich das Chlorcyan als Gas, es giebt die begleitende Feuchtigkeit an das Chlorcalcium ab und wird in der Flasche zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bald zu Krystallen erstarrt.

Weit bequemer ist das von Wöhler [1]) empfohlene Verfahren. Man sättigt eine Lösung von Quecksilbercyanid, zu der man noch einen Ueberschuss des Salzes in fein zerriebenem Zustande geschüttet hat, mit Chlorgas und lässt den übrigen Raum des nur zum Theil mit der Lösung gefüllten Gefässes sich mit Chlorgas füllen. Das Gefäss wird hierauf verschlossen und so lange im Dunkeln stehen gelassen, bis nach öfterem Umschütteln alles Chlor gebunden oder alles Quecksilbercyanid gelöst ist. Um noch freies Chlor wegzunehmen, schüttelt man die Flüssigkeit mit etwas Quecksilber. Hierauf giesst man dieselbe in einen Kolben, verbindet diesen mit einer Chlorcalciumröhre, die mit einem Ableitungsrohre versehen ist, und erhitzt den Kolben, bis die Flüssigkeit durch Entweichen des Chlorcyangases in gelindes Sieden gekommen ist. Will man das Gas condensiren, so leitet man es durch eine U-förmige Röhre, oder Vorlage-Flasche, welche von einer Kältemischung umgeben ist.

Nach Langlois [2]) kann man das Chlorcyan auch durch Einwirkung von Chlorgas auf eine erkältete Lösung von Cyankalium erhalten. Man leitet gewaschenes Chlorgas langsam durch einen Ballon, der zum vierten Theile mit einer Lösung von 1 Thl. Cyankalium in 2 Thln. Wasser gefüllt ist und in Eis steht. Der Ballon steht mit einer weiten Chlorcalciumröhre und diese mit einer, durch eine Kältemischung auf — 18 bis — 20° C. abgekühlten, U-förmigen Röhre in Verbindung. Im ersten Theile der Chlorcalciumröhre befinden sich Kupferdrehspähne, welche das Chlor zurückhalten. Der grösste Theil des Chlorcyans entweicht bei 0° C., ein anderer Theil, der fester zurückgehalten wird, beim Erwärmen des Ballons im Wasserbade auf 45 bis 50° C.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Chlorcyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Es besitzt einen unerträglichen, zu Thränen reizenden Geruch, afficirt heftig die Epidermis, und wirkt äusserst giftig, weshalb bei seiner Darstellung die grösste Vorsicht anzuwenden ist. Bei — 18° C. krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen; bei — 12 bis 15° C., oder unter einem Drucke von 4 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur, ist es eine farblose Flüssigkeit und kann es in

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 220. — [2]) Jahresber. 1861. S. 345.

zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden, indess nicht, ohne mit der Zeit eine Veränderung zu erleiden. Auch in der Vorlage-Flasche, in welcher es bei der Darstellung verdichtet wurde, lässt es sich aufbewahren, wenn man dieselbe fest verstopft und verbindet. Soll dieselbe später wieder geöffnet werden, so muss sie vorher mindestens auf — 12° C. erkaltet sein, da der Siedepunkt des verflüssigten Chlorcyans bei — 12° C. liegt. Giesst man vor dem Verschliessen ein wenig Wasser in die Flasche, so vermindert sich die Flüchtigkeit, es trennen sich zwei Flüssigkeiten von einander, von denen die eine ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser, die andere, schwerere, eine chemische Verbindung von Wasser und Chlorcyan zu sein scheint. Die Flasche kann dann bei gewöhnlicher Temperatur geöffnet werden, ohne Gefahr und grossen Verlust.

Die Veränderung, welche das verflüssigte Chlorcyan mit der Zeit erleidet, besteht darin, dass sich in demselben grosse Krystalle bilden und die übrige Flüssigkeit dickflüssig und gelblich wird. Wahrscheinlich beruht sie auf einer Umwandlung in starres Chlorcyan (Persoz).

Das specifische Gewicht des Chlorcyangases ist 2,215 gefunden worden. 1 Vol. desselben enthält danach $^1/_2$ Vol. Cyangas und $^1/_2$ Vol. Chlorgas, denn 0,893 + 1,225 = 2,118. Wird metallisches Antimon in dem Gase erhitzt, so entsteht Antimonchlorid und $^1/_2$ Vol. Cyangas wird frei. Die einfachste Formel, welche sich aus dem Volum-Verhältnisse ergiebt, ist CyCl; sie entspricht 2 Vol. Cyangas und 2 Vol. Chlorgas (H = 1 = 2 Vol). Da keine Verdichtung stattfindet, so ist das Aequivalentvolumen das unter diesen Umständen normale, nämlich 4. Wird H = 1 = 1 Vol. genommen, so entspricht die Formel: CyCl 1 Vol. Cyangas und 1 Vol. Chlorgas; das Aequivalentvolumen ist dann das unter diesen Annahmen normale, nämlich 2.

Wasser löst bei 20° C. das 25fache seines Volumens von dem Gase auf, Alkohol das 100fache, Aether das 50fache. Es findet keine Zersetzung durch das Wasser statt, das Gas wird aus der Lösung beim Erwärmen unverändert ausgetrieben, die Lösung röthet nicht Lackmuspapier und Silberlösung fällt aus derselben nicht Chlorsilber.

Mit verschiedenen Metallchloriden, z. B. Titanchlorid, Antimonchlorid, auch Borsuperchlorid geht das Chlorcyan Verbindungen ein. Von Alkalien wird es zerlegt, es entstehen Chlorid und Cyansäure-Salz (Klein und Martius [1]).

Lässt man Chlorcyangas und Ammoniakgas zusammentreten, so bilden sich Salmiak und Cyanamid: $C_2H_2N_2 = Cy(H_2N) = \left.\begin{matrix}Cy\\H_2\end{matrix}\right\}N$, nämlich:

$$CyCl \text{ und } 2\,H_3N \text{ geben: } (H_4N)Cl \text{ und } CyH_2N.$$

Bequemer erhält man das Cyanamid, wenn man durch eine Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether trocknes Chlorcyangas leitet, den sich ausscheidenden Salmiak durch Filtriren trennt und aus der ätherischen Lösung des Cyanamids den Aether abdestillirt oder verdampfen lässt.

Das Cyanamid ist weiss krystallisirbar, schmilzt bei 40° C., bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig und erstarrt dann plötzlich bei Berührung mit einem scharfen Körper. Wird seine ätherische Lösung mit Salpeter-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 85 u. Bd. CIX, S. 79.

säure versetzt, so entsteht salpetersaurer Harnstoff. Addirt man nämlich der Formel für das Cyanamid: $C_2H_2N_2$ die Elemente von 2 HO, so erhält man die Formel für Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2$, welcher Carbamid ist: $\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime\prime}{O_2}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (ein Diamid).

Wird Cyanamid auf 150° C. erhitzt, so verwandelt es sich, wie Cloëz und Cannizaro beobachteten, in einen andern Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, nämlich in Melamin (Cyanuramid): $C_6H_6N_6$, oder $C_{12}H_{12}N_{12}$ [1]). Eine ähnliche Umwandlung findet statt, wenn die Lösung des Cyanamids, mit etwas Ammoniak versetzt, längere Zeit in gelinder Wärme steht; es bildet sich: $C_4H_4N_4 = \left.\begin{matrix}Cy_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, Cyandiamid (Dicyanamid) oder $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Cy}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, Dicyandiamid. Auch das trockne Cyanamid soll mit der Zeit diese Umwandlung erleiden [2]).

Flüssiges Cyanchlorid, flüssiges Chlorcyan. Formel: Cy_2Cl_2; Dicyanchlorid: $\overset{\prime\prime}{Cy}Cl_2 = (C_4N_2)Cl_2$.

Von Wurtz [3]) zuerst erhalten. Wird Chlorgas in verdünnte Blausäure geleitet, so erhöht sich die Temperatur etwas und es tritt ein Dampf auf, der sich durch eine Kältemischung zu einer sehr flüchtigen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit verdichten lässt. Befreit man diese Flüssigkeit durch Schütteln mit Wasser von der anhängenden Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure und destillirt man sie über Chlorcalcium, so liefert sie Chlorcyanwasserstoff, eine Verbindung von Chlorcyan und Cyanwasserstoff: Cy_2Cl_2, HCy. Dieser Chlorcyanwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dunst Augen und Schleimhäute heftig angreift; er siedet bei 20° C., brennt mit violetter Flamme und löst sich merklich in Wasser. Die Lösung wird durch Silberlösung weiss gefällt. Quecksilberoxyd entzieht demselben den Cyanwasserstoff und es tritt flüssiges Chlorcyan auf. Um eine zu heftige Reaction zu vermeiden, vermischt man das Quecksilberoxyd mit gepulvertem Chlorcalcium und kühlt man stark ab. Nach einiger Zeit destillirt man aus dem Wasserbade.

Nach Gautier [4]) kommt sehr viel auf den Grad der Verdünnung der Blausäure an; er empfiehlt ein Gemenge aus 1 Thl. wasserfreier Blausäure und 5 Thln. Wasser, also eine 16procentige Blausäure. Bringt man diese in eine tubulirte Retorte, die mit einem Röhren-Kühlapparate verbunden ist, und lässt man einen raschen Strom Chlorgas durch dieselbe hindurchgehen, so erscheinen ölige Tröpfchen von Chlorcyanwasserstoff, die sich am Boden der Retorte ansammeln. Die Retorte muss während der Operation gut gekühlt werden. Wenn sich die Flüssigkeit in der Retorte grün färbt, hört man mit dem Einleiten von Chlorgas auf. Um die ölige Schicht gefahrlos sammeln und weiter behandeln zu können, schliesst man den Tubulus der Re-

[1]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 161. — [2]) Gorup-Besanez, Lehrbuch. etc. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 307. — [4]) Chem. Centralbl. 1866. S. 895.

torte, verbindet mit deren Halse eine Kautschukröhre, die durch einen Quetschhahn geschlossen ist, lässt die Flüssigkeit aus dem Bauche der Retorte in den Hals fallen und zapft aus diesem die untere Schicht, mittelst des Quetschhahns, in eine gut abgekühlte tubulirte Retorte. Hier setzt man nun abgekühltes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen zu, destillirt, lässt die Dämpfe durch eine Chlorcalciumröhre gehen und verdichtet sie in einem gut erkälteten Ballon oder einer Röhre.

Nach Henke [1]) entsteht flüssiges Chlorcyan, neben gasförmigem, bei der Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilbercyanid, das stark erkältet ist (— 7° C.). Durch Verdichtung in passend gekühlten Röhren kann es von dem gasförmigen Chloride getrennt werden.

Das flüssige Chlorcyan ist farblos, sein Dunst greift die Augen heftig an. Es erstarrt bei — 7° C. und siedet bei + 16° C. In Wasser sinkt es unter, löst sich aber dann merklich darin; die Lösung wird durch Silberlösung nicht gefällt. Durch alkalische Laugen wird es wie das gasförmige Chlorcyan zersetzt; eben so giebt es mit Ammoniak Cyanamid.

Starres Cyanchlorid, starres Chlorcyan. — Formel: Cy_3Cl_3. Tricyanchlorid, Cyanurchlorid: $\overset{\prime\prime\prime}{Cy}Cl_3 = (C_6N_3)Cl_3$.

Von Serullas durch Einwirkung von Chlorgas auf wasserfreie Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) unter Einfluss des Sonnenlichts zuerst erhalten. Man füllt eine Flasche mit vollkommen trocknem Chlorgase, giesst auf jedes Liter des Gases ein Gramme wasserfreie Blausäure in die Flasche, verstopft sie (wobei man sie mit einem feuchten Tuche umwickelt, weil sie bisweilen zerspringt) und setzt sie einige Tage lang dem Sonnenlichte aus. Die Farbe des Gases verliert sich, es verdichtet sich an den Wänden der Flasche eine farblose Flüssigkeit und diese erstarrt allmälig zu weissem krystallinischen Chlorcyan. Nachdem man mit Hülfe eines Blasebalgs das Chlorwasserstoffsäuregas aus der Flasche getrieben hat, bringt man in dieselbe etwas Wasser und gröblich gepulvertes Glas, und schüttelt damit, um das Chlorcyan von den Wänden abzulösen. Durch Abschlämmen lässt sich dasselbe dann von dem Glase trennen und nach dem Waschen mit Wasser (welches beim Verdampfen Cyanursäure hinterlässt), Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen unter der Luftpumpe, durch Destillation aus einer kleinen Retorte vollkommen rein erhalten.

Nach Gautier leitet man in eine Lösung von 1 Theil wasserfreier Blausäure in etwa 4 Theilen wasserfreien Aether langsam trocknes Chlorgas, unter guter Abkühlung. Es bilden sich an der Wand des Gefässes bald klebrige Tropfen, die nach einiger Zeit, selbst wenn das Chlor noch nicht im Ueberschusse vorhanden ist, zu starrem Chlorcyan werden. Nach 24stündiger Ruhe hat man öfters eine prachtvolle Krystallisation.

Chlorcyanwasserstoff (Seite 1164) wird, nach Wurtz, durch trocknes Chlorgas zu starrem Chlorcyan, indem zugleich Chlorwasserstoff entsteht: Cy_2Cl_2, HCy und $2\,Cl$ geben: Cy_3Cl_3 und HCl.

Dass sich verflüssigtes gasförmiges Chlorcyan mit der Zeit in starres Chlorcyan verwandelt, ist schon oben gesagt worden (Seite 1163).

Das starre Chlorcyan krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, von 1,32 specif. Gewicht. Sein Geruch ist in der Nähe stechend, in der

[1]) Jahresbericht 1858. S. 237.

Entfernung den Mäuse-Excrementen sehr ähnlich. Der Dunst reizt zu Thränen. Es schmilzt bei 140° C. (nach Gautier 145° C.), siedet bei 190° C. und sublimirt.

In feuchter Luft stösst das starre Chlorcyan Salzsäuredampf aus und bei Einwirkung von Wasser liefert es Salzsäure und Cyanursäure (Cy_3Cl_3 und 6 HO geben: 3 HCl und 3 HO, Cy_3O_3). Weingeist zersetzt es auf gleiche Weise, aber wasserfreier Alkohol und Aether lösen es unverändert. Mit alkalischen Laugen giebt es Chlorid und Cyanursäure-Salz.

Das specifische Gewicht des Dampfs des starren Chlorcyans ist von Bineau 6,39 gefunden worden, also dreimal so gross, als das des gasförmigen Chlorcyans. 1 Vol. Dampf enthält also $1\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas ($2{,}694 + 3{,}675 = 6{,}369$). Wenn H = 1 = 2 Vol., so geben 6 Vol. Cyangas und 6 Vol. Chlorgas 4 Vol. Chlorcyandampf, das normale Aequivalentvolumen; also Verdichtung im Verhältnisse 3 : 1. — Wenn H = 1 = 1 Vol., so liefern 3 Vol. Cyangas und 3 Vol. Chlorgas 2 Vol. Dampf, das dann normale Aequivalentvolumen. In beiden Fällen ist die Formel des starren Chlorcyans: Cy_3Cl_3.

Wird starres Chlorcyan mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, oder wird über das Chlorid trocknes Ammoniakgas geleitet, so resultiren Salmiak und Chlorcyanamid (Chlorcyanuramid): $C_6N_5H_4Cl = Cy_3(H_2N)_2Cl$. Der Salmiak kann durch kaltes Wasser entfernt werden (Liebig, Laurent und Gerhardt). Von kochendem Wasser wird das Chlorcyanamid gelöst; aus der Lösung fällt es beim Erkalten in Flocken nieder. Erhitzt giebt es ein chlorhaltiges, krystallinisches Sublimat und einen citrongelben Rückstand, der beim Glühen in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt (Mellan). Alkalilauge löst es schwierig, unter Auftreten von Ammoniak, aus der entstandenen Lösung fällt Essigsäure eine weisse flockige Substanz.

Durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure oder Quecksilbercyanid sind übrigens unter verschiedenen Umständen noch viele andere Zersetzungsproducte, ausser Chlorcyan und Chlorcyanwasserstoff, erhalten worden, nämlich Producte tiefer eingreifender Zersetzungsprocesse, Producte, in denen das Radical Cyan nicht mehr vorhanden ist. Als Endresultat scheinen Chlorkohlenstoffe aufzutreten[1]).

Verbindung mit Brom.

Nur die dem gasförmigen Cyanchloride entsprechende Verbindung, das Cyanbromid: CyBr, ist bis jetzt bekannt.

Cyanbromid: Bromcyan. — Formel: CyBr. — In 100: Cyan 24,53, Brom 75,47. Das Cyanbromid ist nicht gasförmig, sondern starr, aber höchst flüchtig und giftig. Es wurde von Serullas zuerst dargestellt und wird nach ihm auf folgende Weise erhalten. Man übergiesst in einer tubulirten Retorte, welche in einer Kältemischung aus Eis oder Schnee und Kochsalz liegt, 2 Thle. Quecksilbercyanid mit 1 Thl. Brom, legt, wenn die Reaction beendet ist, sich nicht mehr Bromdämpfe entwickeln, eine trockne, durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlage vor und erwärmt die Re-

[1]) Vergl. Bouis, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 305.

torte. Das Bromcyan geht über und verdichtet sich in der Vorlage in farblosen langen Nadeln und in Würfeln.

Nach Langlois [1]) lässt es sich wie das Chlorcyan durch Einwirkung von Brom auf erkältete Cyankaliumlösung darstellen (Seite 1162). Man tröpfelt das auf 0° C. abgekühlte Brom in die Lösung von 1 Thl. Cyankalium in 2 Thln. Wasser, welche sich in einer durch Eis gekühlten Retorte befindet. Die Reaction ist so heftig, dass jeder Tropfen Brom Zischen veranlasst. Wenn die Zersetzung des Cyankaliums nahezu beendet ist, erwärmt man die Lösung auf 60 bis 65° C.; das Bromcyan entweicht und verdichtet sich im Hals der Retorte in würfelförmigen und nadelförmigen Krystallen, die man durch Erwärmen des Halses in die durch Eis gekühlte Vorlage treibt.

Das Bromcyan schmilzt sehr leicht und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend. Der Dunst riecht heftig stechend. Der Siedepunkt liegt, nach Bineau, bei etwa 40° C. Vom Wasser und Weingeist wird es leicht gelöst. Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 280° C. erhitzt, findet, nach Reynoso, Umsetzung zu Kohlensäure und Bromammonium statt [$(C_2N)Br$ und $4HO$ geben: $2CO_2$ und $(H_4N)Br$]. Alkalilaugen zersetzen es wie das Chlorcyan, und mit Ammoniak giebt es Cyanamid und Bromammonium.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Bromcyans ist 3,607 gefunden worden, wonach 1 Vol. des Dampfes aus $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Bromdampf gebildet wird. Soll das Aequivalentvolumen resp. 4 oder 2 sein, so erhält das Bromid die Formel: CyBr (siehe gasförmiges Cyanchlorid).

Verbindung mit Jod.

Nur das dem gasförmigen Cyanchloride entsprechende Cyanjodid: CyJ, ist gekannt.

Cyanjodid, Jodcyan. — Formel: CyJ. — In 100: Cyan 17, Jod 83.

Das Cyanjodid ist starr, höchst flüchtig und höchst giftig. Davy stellte es zuerst dar. Es wird sehr leicht durch Einwirkung von Jod auf Quecksilbercyanid, Cyansilber, Kupfercyanür, Cyankalium erhalten. Man giebt ein inniges Gemenge von 2 Thln. trocknes Jod und 1 Thl. Cyanquecksilber in ein Schälchen, stellt dies auf eine Platte [2]), bedeckt es mit einer Glasglocke, oder einem grossen Becherglase, und erwärmt es. Das Jodcyan sublimirt, setzt sich an der Glaswand in langen Nadeln an. Im Schälchen bleibt Quecksilberjodid zurück (HgCy und 2 J geben: HgJ und CyJ). Selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Sublimation, wenn man das Schälchen auf einer Glasplatte mit einer Glocke bedeckt stehen lässt. Selbstverständlich kann die Sublimation auch in einem Kolben oder einer Retorte ausgeführt werden. — Wöhler erwärmt ein Gemenge von $13\frac{1}{2}$ Thln. Cyansilber und 25 Thln. Jod. — Liebig löst Jod in concentrirter Lösung von Cyankalium und erwärmt den Krystallbrei, um das Cyanjod zu sublimiren. — Linnemann übergiesst trocknes, zerriebenes

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementband I, S. 383.

[2]) Sie kann einen Ausschnitt für das Schälchen haben.

Quecksilbercyanid (1 Thl.) mit einer Lösung von Jod (2 Thle.) in wasserfreiem Aether. Die Umsetzung erfolgt sogleich unter Erhitzung. Die ätherische Lösung wird verdampft, das zurückbleibende Cyanjodid durch nochmaliges Lösen in Aether u. s. w. von anhängendem Quecksilberjodid befreit.

Das Jodcyan tritt in farblosen, sehr zarten, langen Nadeln (Prismen) auf, welche oft zu einer voluminösen Wolle verwebt sind. Nach Wöhler verwandelt es sich erst über 100° C. in Dampf, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich stark, lässt sich deshalb nur in dicht verschlossenen Gefässen aufbewahren. Es riecht höchst durchdringend, sein Dampf reizt die Augen heftig zu Thränen und ist sehr giftig.

Von Wasser wird das Jodcyan unzersetzt aufgelöst; schüttelt man die wässerige Lösung mit Quecksilber, so entsteht Jodquecksilber und Cyan wird frei. Aether und Weingeist lösen es ebenfalls; aus der Lösung von 40procentigem Weingeist krystallisirt es in langen, schönen Nadeln.

Auch von den meisten Säuren, sowie von Chlorwasser, wird das Jodcyan aufgelöst, ohne Zersetzung zu erleiden; concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen es in höherer Temperatur. Mit Alkalilauge giebt es Cyankalium und jodsaures Kali, wahrscheinlich auch Jodkalium und cyansaures Kali. Nach Bineau und Herzog[1]) geht es mit Ammoniak eine Verbindung ein.

Wird Jodcyan auf glühende Kohlen geworfen, so treten Joddämpfe auf, und leitet man seinen Dampf durch eine glühende Glasröhre, so zerfällt er in Joddampf und Cyangas (Wöhler). Durch Einwirkung von Sonnenlicht wird es allmälig zersetzt, es färbt sich braun.

Das Jodcyan ist, zuerst von Meyer, als Beimengung im käuflichen Jod angetroffen worden; später fanden es Kloboch und Andere darin. Kloboch erhielt bei der Sublimation (Raffination) von 80 Pfund käuflichem Jod $^3/_4$ Pfund Jodcyan [2]).

Verbindung mit Sauerstoff.

Die Aehnlichkeit zwischen Cyan und den elementaren Salzbildern, wie sie sich aus den Verbindungen mit Wasserstoff und den Metallen ergiebt, lässt sich aus den Sauerstoffverbindungen nicht ersehen. Es ist nur eine Verbindung gekannt, welche als eine Sauerstoffsäure des Cyans erscheint; ihre Formel ist: CyO, sie entspricht also der wasserfreien unterchlorigen Säure: ClO, wird aber Cyansäure genannt. Giebt man der unterchlorigen Säure die Formel: $HClO_2$ oder HClΘ, so erhält begreiflich die Cyansäure die Formel: $HCyO_2$ oder HCyΘ. Den sauerstoffreichen Säuren des Chlors, Broms, Jods entsprechende Säuren des Cyans fehlen ganz; man muss glauben, dass die Oxydirbarkeit des Kohlenstoffs der Entstehung solcher sauerstoffreichen Verbindungen des Cyans im Wege steht, wenn man nicht annehmen will, dass das Cyan gegen Sauerstoff einen anderen chemischen Charakter offenbare, als gegen Wasserstoff und Metalle.

Die Cyansäure bildet mit den Basen Salze, die Cyansäure-Salze; das cyansaure Silberoxyd ist z. B. AgO, CyO oder $AgCyO_2$ oder AgCyΘ. Nimmt man für das Zeichen des Cyans die Zeichen der Elemente des Cyans, so

[1]) Archiv für Pharm. Bd. LXI, S. 129. — [2]) Archiv für Pharm. Bd. LX, S. 34.

erhält das Salz die empirischen Formeln: AgC_2NO_2 oder $Ag\text{C}N\Theta$. Es giebt nun aber eine Reihe von Silbersalzen, welche verschieden sind von dem cyansauren Silberoxyd, die aber theils ganz gleiche procentische Zusammensetzung mit demselben haben, theils doch Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse enthalten. Die Verschiedenheit muss daher auf Polymerie oder Metamerie beruhen, oder man muss anstatt des Cyans ein anderes Radical in denselben annehmen, oder kann doch nicht allen Kohlenstoff und Stickstoff als Cyan darin vorhanden glauben. So sind neben dem cyansauren Silberoxyd noch drei Silbersalze bekannt, welche dieselben Mengen Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, welche also gleiche procentische Zusammensetzung haben und doch ganz verschiedene Salze sind. Betrachtet man die Salze als Verbindungen von Basen und Säuren, so müssen in den vier Salzen verschiedene Säuren vorkommen; betrachtet man die Salze als Verbindungen, welche aus Säuren durch Austausch von Wasserstoff gegen Metall entstehen, so müssen ebenfalls vier verschiedene, den Salzen analoge Säuren existiren.

Nach der Formel: $AgO, CyO = AgO,(C_2N)O$ für das cyansaure Silberoxyd ist die Cyansäure eine einbasische Säure. Einem anderen Salze kann man die Formel: $2\,AgO, \overset{\prime\prime}{Cy}O_2 = 2\,AgO,(C_4N_2)O_2$ geben, nach welcher es dicyansaures Silberoxyd ist. Die Dicyansäure ist eine zweibasische Säure; sie entspricht dem Dicyanchlorid (Seite 1161). Ein drittes Salz erhält die Formel: $3\,AgO, \overset{\prime\prime\prime}{Cy}O_3 = 3\,AgO,(C_6N_3)O_3$, es ist demnach tricyansaures Silberoxyd (cyanursaures Silberoxyd). Die Tricyansäure ist eine dreibasische Säure; sie entspricht dem Tricyanchlorid (a. a. O.). Die Formeln für die andere Ansicht von der Constitution der Salze ergeben sich leicht. Das cyansaure Silber ist: $AgCyO_2$ oder $AgCy\Theta$: das dicyansaure Silber ist: $Ag_2\overset{\prime\prime}{Cy}O_4$ oder $Ag_2\overset{\prime\prime}{Cy}\Theta_2$; das tricyansaure Silber ist: $Ag_3\overset{\prime\prime\prime}{Cy}O_6$ oder $Ag_3\overset{\prime\prime\prime}{Cy}\Theta_3$. In einem vierten Salze kann, wegen seiner explosiven Natur, ein Theil des Stickstoffs verbunden mit Sauerstoff, zu NO_4, angenommen werden; es ist dann das Salz einer Nitrosäure, es wird knallsaures Silberoxyd genannt. Ohngeachtet in dem Salze Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse wie im Cyan vorkommen, muss hiernach wenigstens ein Theil des Kohlenstoffs nicht als Cyan darin enthalten sein. Auch das fulminursaure Silberoxyd pflegt aufgezählt zu werden, gehört aber nicht hierher, da es Wasserstoff enthält, seine Zusammensetzung also nicht gleich ist der des cyansauren Silberoxyds; aber in ihm kommen ebenfalls Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse vor, wie im Cyan.

Cyansäure. — Wasserfrei (Anhydrid). Formel: CyO. Aequivalent: 34 oder 425. Formel auch $Cy_2\Theta$. Aequivalent: 68. In 100: Cyan 76,5, Sauerstoff 23,5. — Hydrat: HO, CyO oder $HCy\Theta$ (Cyansäure).

Die Säure ist im wasserfreien Zustande, als Anhydrid, nicht gekannt, nur als Hydrat oder in Salzen. Wöhler zuerst erhielt Cyansäure-Salze und untersuchte sie und das Verhalten der Säure, zum Theil in Gemeinschaft mit Liebig.

Werden Cyanalkalimetalle (Cyankalium, Cyannatrium) bei Zutritt von atmosphärischer Luft geschmolzen, so nehmen sie Sauerstoff auf und es bilden sich Cyansäure-Salze, indem gleichzeitig das Metall und das Cyan oxydirt werden (KaCy und 2 O geben: KaO, CyO). Da der Sauerstoff nur auf die

Oberfläche des schmelzenden Cyanmetalls einwirkt, so kann die Umwandlung nur langsam und unvollständig erfolgen. Sie lässt sich vollständig und bequem durch gewisse Metalloxyde, so z. B. durch Bleioxyd herbeiführen. Trägt man in schmelzendes Cyankalium nach und nach Bleioxyd ein (Bleiglätte oder Mennige) unter Umrühren, so entsteht cyansaures Kali und metallisches Blei sammelt sich unter dem schmelzenden Salze an (KaCy und 2 PbO geben: KaO, CyO und 2 Pb). Wird die geschmolzene Salzmasse nach dem Erkalten mit 80procentigem Weingeist siedend heiss ausgezogen, so löst sich das cyansaure Kali und krystallisirt beim Erkalten der Lösung. Wegen der Leichtzersetzbarkeit des Salzes müssen die mit Weingeist abgewaschenen Krystalle im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden (Liebig[1]).

Diese oxydirende Wirkung von Metalloxyden auf Cyankalium ist die Ursache, dass beim Zusammenschmelzen von entwässertem Blutlaugensalze mit kohlensaurem Kali ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali resultirt. Das durch Wechselzersetzung aus dem Kali des kohlensauren Kalis und dem Eisencyanür entstehende Eisenoxydul (KaO und FeCy geben: KaCy und FeO) wirkt nämlich oxydirend auf das Cyankalium, Eisen wird reducirt. Daraus ergiebt sich als einfachstes Verfahren zur Darstellung von cyansaurem Kali das Folgende. Man schmilzt 8 Thle. vollkommen entwässertes Blutlaugensalz und 3 Thle. kohlensaures Kali zusammen und trägt in die schmelzende Masse 15 Thle. Mennige (rothes Bleioxyd) ein. Die erkaltete Salzmasse wird dann wie oben mit Weingeist behandelt (Clemm[2]).

Wöhler lässt ein inniges Gemenge von 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 1 Thl. Braunstein in einem flachen eisernen Gefässe erhitzen, bis sich die beginnende Reaction durch Schwarzwerden der Masse zeigt, und fährt dann mit dem Erhitzen fort, unter Umrühren, bis ein weicher Teig entstanden ist, was nach etwa $^1/_4$ Stunde der Fall. Die Masse wird hierauf mit Weingeist behandelt.

Dass Cyangas auf Lösungen der alkalischen Basen wie Chlorgas einwirke, nämlich die Bildung von Cyanmetall und Cyansäure-Salz veranlasse [2 Cy und 2 (KaO, HO) geben: KaCy und KaO, CyO und 2 aq.], ist schon oben S. 1130 angegeben worden, ebenso dass kohlensaures Kali, in Cyangas erhitzt, ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali liefere. Trägt man in schmelzendes Kalihydrat Melam, Ammelin oder Ammelid ein, so lange es davon aufnimmt, so erstarrt die Schmelze beim Erkalten zu cyansaurem Kali (Liebig).

Hat man auf die eine oder die andere Weise cyansaures Kali bereitet (cyansaures Natron ist auf denselben Wegen zu erhalten), so können mittelst einer Lösung desselben die schwerlöslichen oder unlöslichen Cyansäure-Salze durch Wechselzersetzung dargestellt werden, so das Silbersalz und Bleisalz. Vermindert Weingeist das Lösungsvermögen des Wassers auf das entstehende Cyansäure-Salz, so setzt man Weingeist zu. Umgekehrt kann auch Weingeist dienen, um das Cyansäure-Salz von dem anderen, gleichzeitig entstandenen Salze zu trennen. Mischt man z. B. cyansaures Kali und schwefelsaures Ammon und behandelt man das Gemisch mit Wein-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 289. — [2]) Ebend. Bd. XLVI, S. 382.

geist, so löst dieser cyansaures Ammon und es bleibt schwefelsaures Kali ungelöst. Man hat nicht nöthig, das reine cyansaure Kali zu nehmen, sondern man kann eine Lösung von der obigen Masse anwenden, aus denen durch Weingeist cyansaures Kali ausgezogen wird, vermischt diese mit dem schwefelsauren Ammon und behandelt das Gemisch mit Weingeist.

Dass cyansaures Kali Schmelzhitze erträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, folgt aus der Art und Weise der Bereitung des Salzes. Eben so beständig beim Schmelzen zeigen sich die Salze der anderen feuerbeständigen alkalischen Basen. Ausserordentlich leicht zersetzbar sind aber die Salze bei Gegenwart von Wasser. Wird z. B. eine Lösung von cyansaurem Kali bei erhöhter Temperatur verdampft, so entstehen kohlensaures Kali und kohlensaures Ammon, welches letztere, dissociirt zu Ammoniak, Kohlensäure und Wasser, entweicht [$KaO,(C_2N)O$ und $4\,HO = KaO,CO_2$ und H_3N und CO_2 aq.]. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, bleibt zweifach-kohlensaures Kali zurück. Diese Zersetzung erleidet das Salz auch wenn es nicht vollkommen trocken und nicht gegen Zutritt von Luft geschützt aufbewahrt wird. Die Feuchtigkeit der Luft veranlasst in letzterem Falle die Zersetzung.

Ganz eigenthümlich verhält sich die Lösung von cyansaurem Ammon: AmO,CyO beim Verdunsten, sie liefert nämlich als Rückstand Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2$. Setzt man in der Formel für das Salz an die Stelle der Zeichen des Ammoniums und Cyans, die Zeichen der Elemente dieser Radicale, schreibt man also die Formel: H_4NO,C_2NO, so ergiebt sich, dass das Salz ganz gleiche Zusammensetzung mit Harnstoff hat. Die Umwandlung des Salzes in Harnstoff erfolgt also durch Umsetzung, durch Andersgruppirung der Elemente. Eine der interessantesten Umsetzungen, zuerst von Wöhler beobachtet.

Es drängt sich nun die Frage auf, ist es möglich aus einem Cyansäure-Salze durch eine sogenannte stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure(hydrat) die freie Cyansäure, das Cyansäurehydrat zu erhalten, eine wässrige Lösung derselben darzustellen? Die Frage muss verneint werden. Giebt man zu der Lösung eines Cyansäure-Salzes (z. B. des cyansauren Kalis) eine Säure, oder übergiesst man ein unlösliches Cyansäure-Salz (z. B. cyansaures Silberoxyd) mit einer verdünnten Säure, so entweicht Kohlensäuregas gerade so, als wenn ein Kohlensäure-Salz mit einer stärkeren Säure zusammengebracht wird, und in der Lösung findet sich ein Ammoniumsalz. Das in Folge der Einwirkung der Säure auf das Cyansäure-Salz entstandene Cyansäurehydrat oder die Cyansäure setzt sich nämlich mit Wasser um zu Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere mit der Säure ein Ammoniumsalz bildet. 1 Aeq. Cyansäurehydrat und 2 Aeq. Wasser enthalten die Bestandtheile von 2 Aeq. Kohlensäure(anhydrid) und 1 Aeq. Ammoniak:

$$HO,C_2NO \text{ und } 2\,HO = 2\,CO_2 \text{ und } H_3N.$$

Oder 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Wasser geben 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak:

$$H\text{C}N\Theta \text{ und } H_2\Theta = \text{C}\Theta_2 \text{ und } H_3N.$$

Von einem Antheile Cyansäure, welcher der Zersetzung entgeht, besitzt das entweichende Kohlensäuregas einen stechenden Geruch, ähnlich dem Geruche eines Gemenges aus Essigsäure und schwefliger Säure.

Das Zerfallen der Cyansäure, wenn dieselbe durch Einwirkung einer

stärkeren Säure auf ein Cyansäure-Salz bei Gegenwart von Wasser gebildet wird, — frei gemacht wird, wie man zu sagen pflegt, — ist keineswegs eine nur dieser Säure zukommende Eigenschaft. Man erinnere sich, dass auch die unterschweflige Säure, bei dem Versuche, sie aus einem Salze durch eine stärkere Säure zu erhalten, in schweflige Säure und Schwefel zerfällt (Seite 586 und 588).

Die Versuche, Cyansäurehydrat durch Einwirkung von trocknen Wasserstoffsäuren auf wasserfreies Cyansäure-Salz darzustellen, haben ebenfalls kein befriedigendes Resultat ergeben. Der Grund davon wird sich unten zeigen.

Gelingt es nun auch nicht, das Cyansäurehydrat (die Cyansäure) aus Cyansäure-Salzen zu erhalten, das Hydrat (die Säure) ist doch gekannt. Der Weg, welcher zu demselben führt, ist ein ganz eigenthümlicher. Wir werden später eine Säure kennen lernen, die gleiche procentische Zusammensetzung hat mit der Cyansäure, aber ein dreimal so hohes Aequivalent; sie wird Cyanursäure genannt. Sie ist eine dreibasische Säure, die Formel ihres Hydrats, das starr ist, ist: $3\,HO, C_6N_3O_3$. Betrachtet man das Hydrat als die Säure, so ist die Formel: $H_3\text{Є}_3N_3\Theta_3$. Ein Aequivalent des Hydrats dieser Säure, oder ein Aeq. dieser Säure, setzt sich bei einer gewissen Temperatur um zu 3 Aeq. Cyansäurehydrat oder Cyansäure:

$$3\,HO, C_6N_3O_3 \text{ giebt: } 3\,(HO, C_2NO) = 3\,(HO, CyO)$$
$$\text{oder} \quad H_3\text{Є}_3N_3\Theta_3 \text{ giebt: } 3\,(H\text{Є}N\Theta).$$

Man erhitzt die verwitterte, gut ausgetrocknete Cyanursäure (s. diese) in einer Retorte mit langem, möglichst engem Halse, nach und nach, zuletzt bis zu anfangendem Glühen. In der Vorlage, welche mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz umgeben sein muss, und zwar bis hoch hinauf, damit auch der Hals der Retorte möglichst kalt erhalten werde, sammelt sich eine farblose dünne Flüssigkeit an. Diese ist das Cyansäurehydrat. Es riecht höchst durchdringend, stechend, der Essigsäure ähnlich. Der kleinste Tropfen erzeugt auf der Haut eine weisse Blase, unter heftigem Schmerze; es ist deshalb mindestens ebenso gefährlich zu handhaben, wie concentrirte Flusssäure. Es scheint sehr flüchtig zu sein, sein Dampf, mit anderen Gasen gemengt, sich lange dampfförmig zu erhalten. Der Dampf reagirt stark sauer, reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut heftiges Brennen; er lässt sich nicht entzünden.

Die auffallendste Eigenschaft des Cyansäurehydrats ist seine geringe Beständigkeit. Nimmt man die Vorlage, in welcher dasselbe verdichtet wurde, aus der Kältemischung, so trübt es sich, wird milchig, sobald es auf die gewöhnliche Temperatur kommt, fängt dann an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend und es entstehen nun in der breiartigen Masse Explosionen, wodurch dieselbe umhergeschleudert wird und man das Zerspringen der Vorlage fürchtet. Als Rückstand bleibt eine trockne, schneeweisse, geruchlose Substanz. Bei 0° C. erfolgt die eben beschriebene Zersetzung langsamer, ohne Explosionen, und der Rückstand erscheint dann als eine harte, amorphe, porzellanartige Masse.

Das auf diese Weise entstehende Zersetzungsproduct des Cyansäurehydrats ist ein Umsetzungsproduct, hat gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Cyansäurehydrat, also auch mit dem Cyanursäurehydrat, und es tritt in der That neben ihm kein anderes Product auf. Man könnte meinen, dass

sich das Cyansäurehydrat wieder zu Cyanursäurehydrat umgesetzt habe, dies ist indess nicht der Fall, denn das Cyanursäurehydrat ist löslich in Wasser, unser Umsetzungsproduct aber unlöslich darin. Liebig u. Wöhler nannten es zuerst unlösliche Cyanursäure, gaben ihm aber später den Namen Cyamelid. Es ist auch unlöslich in Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert es Kohlensäure und Ammoniumsalz. Von Kalilauge wird es unter Entwicklung von Ammoniak zu cyansaurem Kali gelöst. Erhitzt man es in einer Retorte, so setzen sich die Atome von Neuem zu Cyansäurehydrat um, das in die erkältete Vorlage überdestillirt, so dass man also in kurzer Zeit die Umwandlung des Cyanursäurehydrats in Cyansäurehydrat, dessen Umwandlung in Cyamelid und dessen Umwandlung in Cyansäurehydrat zeigen kann.

Lässt man den Dampf des Cyansäurehydrats zu Eis oder Schnee treten, so schmelzen diese rasch, indem eine concentrirte Lösung des Hydrats entsteht; aber diese giebt sehr bald Kohlensäuregas aus, unter Aufbrausen, und es bleibt eine Lösung von kohlensaurem und cyansaurem Ammon zurück. Wie oben gesagt zersetzt sich nämlich das Cyansäurehydrat mit Wasser zu Kohlensäure und Ammoniak (HO, C_2NO und $2 HO = H_3N$ und $2 CO_2$); ein Theil des Ammoniak giebt mit Kohlensäure kohlensaures Ammon, ein anderer Theil mit noch unzersetztem Cyansäurehydrat cyansaures Ammon, deshalb muss Kohlensäure entweichen. Wird die entstandene Lösung eingedampft, so bleibt Harnstoff zurück; das kohlensaure Ammon verdampft, das cyansaure Ammon setzt sich zu Harnstoff um (Seite 1171). Bei der Zersetzung des Cyansäurehydrats durch Wasser tritt fast immer auch Cyamelid auf, um so mehr je weniger Wasser vorhanden ist.

Die Unbeständigkeit des Cyansäurehydrats selbst bei 0° C. lässt es nicht auffallend erscheinen, dass schon bei seiner Darstellung ein Theil davon im Halse der Retorte Zersetzung erleidet, und dass das Destillat gewöhnlich unklar ist von entstandenem Cyamelid. Sie erklärt auch, weshalb es nicht gelingt aus wasserfreien Cyansäure-Salzen durch Hydrate von Sauerstoffsäuren oder durch Wasserstoffsäuren Cyansäurehydrat zu erhalten. Reibt man gleiche Theile cyansaures Kali und krystallisirte Oxalsäure unter gelindem Erwärmen zusammen, so entsteht Cyansäurehydrat, aber die anfänglich breiige Masse erstarrt bald zu einem Gemenge von Cyamelid und oxalsaurem Kali, aus welchem letzteres durch Wasser entfernt werden kann. Als Wöhler[1]) cyansaures Kali in einem Strome trocknen Chlorwasserstoffsäuregases erhitzte, resultirte eine farblose Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel: $HO, CyO + HCl$ entsprach, welche also eine Verbindung von Cyansäurehydrat und Chlorwasserstoffsäure war. Liesse sich cyansaures Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäuregas oder Schwefelwasserstoffgas bei hinreichend niederer Temperatur zersetzen, so müsste Cyansäurehydrat erhalten werden.

Das Aequivalent der Cyansäure ergiebt sich aus der Zusammensetzung des Silbersalzes, dessen Silbergehalt leicht zu ermitteln ist. Der Gehalt des Salzes an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff wird durch eine Elementar-Analyse gefunden, wie in jedem stickstoffhaltigen organischen Körper. Das Silbersalz entspricht der Formel: AgO, CyO oder $\left.\begin{matrix}Cy\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta$, das

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 357.

Hydrat, resp. die Cyansäure, der Formel: HO,CyO oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Berücksichtigt man, dass das Hydrat (die Säure) durch Aufnahme von Wasser zu zweifach kohlensaurem Ammon wird, dass man es sich als aus diesem durch Austreten von Wasser entstanden denken kann, so erscheint es als eine amidartige Verbindung, nämlich als das Imid der Kohlensäure, als Carbimid: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C}\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$.

Zur Erkennung und Bestimmung. — Das charakteristische Verhalten der Cyansäure-Salze bei der Einwirkung von verdünnten Säuren (z. B. Schwefelsäure, Salzsäure) dient zur Erkennung derselben. Ein Salz, welches kein Ammoniumsalz ist, also mit Alkalilauge nicht Ammoniak ausgiebt, das auf Zusatz einer Säure aufbraust, wie ein Kohlensäure-Salz, und dabei eine Lösung liefert, welche ein Ammoniumsalz enthält, aus welcher also durch Alkalilauge Ammoniak entwickelt wird, ist ein Cyansäure-Salz. Der Geruch des bei der Einwirkung von Säuren auftretenden Kohlensäuregases ist überdies charakteristisch. Ist ein Salz auf diese Weise als Cyansäure-Salz erkannt worden, so wird für die quantitative Analyse desselben am besten die Menge der Base oder des Metalls bestimmt; die Menge der Cyansäure ergiebt sich aus dem Verluste und durch Rechnung.

Cyanursäure, Tricyansäure. — Wasserfrei (Anhydrid). Formel: $C_6N_3O_3$; Hydrat: $3\,HO, C_6N_3O_3$, oder $H_3\Theta_3N_3\Theta_3$ (Cyanursäure; siehe übrigens unten).

Die Cyanursäure, von gleicher procentischer Zusammensetzung mit der Cyansäure, ist im wasserfreien Zustande, als Anhydrid, nicht gekannt, nur als Hydrat (Säure) und in Salzen. Das Hydrat (die Säure) ist starr, krystallisirbar, geruchlos, während das procentisch gleich zusammengesetzte Cyansäurehydrat (die Cyansäure), wie wir wissen, eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche ist.

Die Säure wurde zuerst von Scheele unter den Producten der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet und unter dem Namen Brenzharnsäure beschrieben. Im Jahre 1827 erhielt sie Serullas als Zersetzungsproduct des starren Chlorcyans durch Wasser; er glaubte aber, dass sie Cyansäure sei; Wöhler erkannte die Identität der so erhaltenen Säure mit der von Scheele erhaltenen. Ausserdem entdeckte Wöhler [1]) das Auftreten der Säure beim Erhitzen von Harnstoff, und später Liebig [2]) ihre Entstehung aus Melam, Melamin, Ammelid, Ammelin und aus cyansaurem Kali durch dessen Zersetzung mit Essigsäure. Durch eine von Liebig und Wöhler gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung wurden die Eigenschaften der Säure und ihre Zusammensetzung festgestellt. Der Name Cyanursäure, welchen die beiden Chemiker der Säure gaben, ist von Urea (Harnstoff) und Cyan abgeleitet [3]).

Zur Bereitung der Cyanursäure (des Hydrats) erhitzt man, nach Wöhler, Harnstoff — den man am bequemsten durch Verdampfen einer Lösung von cyansaurem Ammon erhält (Seite 1171) — vorsichtig bis über

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 619. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 1. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XX, S. 369.

seinen Schmelzpunkt, so lange als noch Ammoniak weggeht und bis eine trockne grauweisse Masse zurückbleibt. Diese besteht aus unreiner, ammoniakhaltiger Cyanursäure, zu deren Reinigung auf verschiedene Weise operirt werden kann. Man löst dieselbe entweder in kochender verdünnter Kalilauge auf, mischt eine kleine Menge Chlornatronlösung hinzu, versetzt dann die Lösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten, worauf wasserhaltige Cyanursäure in farblosen Krystallen anschiesst. Oder man löst die unreine Säure in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, und hierauf das gleiche Volumen Wasser, wonach dann beim Erkalten farblose Krystalle der wasserhaltigen Säure sich ausscheiden, welche mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Bei beiden Reinigungsmethoden darf man nicht zuviel Chlornatron und Salpetersäure anwenden und überhaupt die starke Säure nicht zu lange einwirken lassen, weil sonst ein grosser Theil der Cyanursäure zerstört wird.

Die Art und Weise der Entstehung der Cyanursäure aus dem Harnstoffe erklärt sich leicht. Der Harnstoff ist nach der empirischen Formel: $C_2N_2H_4O_2$ zusammengesetzt, er enthält also die Elemente von H_3N und C_2NHO_2, das ist, die Elemente von Ammoniak und Cyanursäurehydrat, und 3 Aeq. Harnstoff: $C_6N_6H_{12}O_6$ zerfallen in der That beim Erhitzen in 3 Aeq. Ammoniak: $3\,H_3N$, und 1 Aeq. Cyanursäurehydrat: $3\,HO, C_6N_3O_3$ (Liebig).

Wenn man die Verbindung des Harnstoffs mit Chlorwasserstoffsäure, wie sie erhalten wird, wenn man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas über gepulverten Harnstoff leitet, in einem Oelbade erhitzt, so wird sie bei 145° C. unter Entwickelung von Salmiak mit Heftigkeit zersetzt, während die Temperatur bis über 200° C. steigt. Löst man dann die bleibende feste Masse in heissem Wasser, so krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten eine grosse Menge schneeweisser Cyanursäure aus, während in der Flüssigkeit Salmiak zurückbleibt. Wie also der Harnstoff beim Erhitzen in Cyanursäure und Ammoniak zerfällt, zerfällt der chlorwasserstoffsaure Harnstoff in Cyanursäure und Chlorammonium (Salmiak). Entfernt man nicht die Masse bei 145° C. aus dem Oelbade, sondern setzt man das Erhitzen fort, bis auf ohngefähr 320° C., so giebt dieselbe bei der Behandlung mit Wasser nicht mehr Cyanursäure, sondern das Cyamelid von Liebig und Wöhler (de Vry [1]). — In ähnlicher Weise entsteht Cyanursäure, wenn man trocknes Chlorgas über geschmolzenen Harnstoff leitet: $3(C_2N_2H_4O_2)$ und 3 Cl geben: $C_6N_3H_3O_6$ und $2\,H_4NCl$ und HCl und N. (A. Wurtz [2]).

Aus Melam (siehe dies) lässt sich Cyanursäure auf folgendem Wege darstellen. Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf, giesst die Lösung in die 20- bis 30fache Menge Wasser und erhält diese Flüssigkeit so lange (mehrere Tage) in einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe mit Ammoniak nicht mehr einen weissen Niederschlag (Ammelid) giebt. Man dampft dann zur Krystallisation und reinigt die Krystalle der Säure wie oben angegeben. 1 Aeq. Melam: $C_{12}N_{11}H_9$ und 12 Aeq. Wasser: 12 HO enthalten die Elemente von 2 Aeq.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 249. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 307.

Cyanursäurehydrat: $2(C_6N_3H_3O_6)$ und 5 Aeq. Ammoniak ($5H_3N$). Das Melam liefert bei der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure, unter Mitwirkung von Wasser, zunächst Ammoniak und Ammelid: $C_{12}N_9H_9O_6$, und letzteres giebt beim Kochen mit der verdünnten Säure: Ammoniak und Cyanursäure, ebenfalls unter Zutritt der Elemente von Wasser.

Digerirt man festes Cyanchlorid (siehe dies) bis zu seiner vollständigen Auflösung mit einer grösseren Menge von Wasser, so zerfällt es in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure, von denen die letztere grösstentheils beim Abdampfen der Flüssigkeit weggeht, ihre letzten Antheile durch Abwaschen der krystallisirten Cyanursäure mit Wasser entfernt werden können.

Die aus wässerigen Lösungen der Cyanursäure anschiessenden Krystalle, rhombische Prismen, enthalten 4 Aeq. Krystallwasser, sind also nach der Formel: $3HO, C_6N_3O_3 + 4$ aq. oder $H_3\Theta_3N_3\Theta_3 + 4$ aq. zusammengesetzt. Sie sind farblos, geruchlos, schmecken schwach sauer und röthen schwach Lackmuspapier. Kaltes Wasser löst wenig davon, von siedendem Wasser bedürfen sie 24 Thle. um gelöst zu werden. In trockner Luft, in gelinder Wärme und selbst unter Wasser verwittern diese Krystalle, indem sie die 4 Aeq. Krystallwasser (21,8 Proc.) verlieren. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Salzsäure oder Salpetersäure erhält man das Cyanursäurehydrat (die Säure) ebenfalls ohne Krystallwasser in niedrigen Quadratoctaëdern krystallisirt. Durch anhaltendes Kochen mit diesen Säuren zerfällt die Säure aber in Ammoniak und Kohlensäure.

Beim Erhitzen der verwitterten Cyanursäure setzen sich die Elemente zu Cyansäurehydrat um, worauf die Darstellung dieses letzteren beruht (S. 1172); ein kleiner Theil der Säure entgeht aber hierbei der Zersetzung und sublimirt in glänzenden Nadeln,

Die Formel: $3HO, C_6N_3O_3$ für Cyansäurehydrat zeigt an, dass die Säure eine dreibasische ist; sie liefert in der That Salze, in denen resp. alle drei Aequivalente des basischen Wassers durch Metalloxyde (RO) vertreten sind, oder nur zwei Aequivalente, oder nur ein Aequivalent dadurch vertreten ist, also Salze von den Formeln: $3RO, C_6N_3O_3$ — $2RO . HO, C_6N_3O_3$ — $RO . 2HO, C_6N_3O_3$. Auch nach der Formel: $H_3\Theta_3N_3\Theta_3$ erscheint die Säure als dreibasisch, indem sie danach 3 Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die Salze mit 3 Aeq. Base, resp. Metall, procentisch gleich zusammengesetzt sind dem Cyansäure-Salze der Base, resp. des Metalls. So enthalten $3AgO, C_6N_3O_3$ (cyanursaures Silberoxyd) und AgO, C_2NO (cyansaures Silberoxyd) gleiche Mengen Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Fast alle Salze der Cyanursäure, selbst die Alkalisalze, sind schwer löslich im Wasser, aber keins der bekannten ist ganz unlöslich, denn auch die als Niederschläge erhaltenen erscheinen unter dem Mikroskope krystallinisch. Durch stärkere Säuren werden ihre Lösungen vollständig zersetzt; die auskrystallisirende Cyanursäure hält keine Spur Metalloxyd zurück. Die (sauren?) Salze mit alkalischen Basen schmelzen beim Erhitzen, geben Cyansäurehydrat, cyansaures Ammon, Stickstoffgas und hinterlassen Cyansäure-Salze. Giebt man zu einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Cyanursäure oder eine ammoniakalische Lö-

sung derselben, so entsteht ein violetter Niederschlag. Diese Reaction kann als Erkennungsmittel für Cyanursäure dienen (Wiedemann).

Wöhler nimmt, oder nahm doch früher, die Cyanursäure für eine zweibasische Säure, glaubt, oder glaubte, dass in der verwitterten Säure nur 2 Aeq. basisches Wasser enthalten seien, die Elemente des dritten Aequivalents Wasser der Säure selbst angehören: $2\,HO, C_6N_3HO_4$. Dem Silbersalze, welchem Liebig und Andere die Formel: $3\,AgO, C_6N_3O_3$ geben, giebt oder gab er doch, die Formel: $3\,AgO, C_6N_3HO_4$, was allerdings eine für eine zweibasische Säure auffallende Formel ist [1]). Das Auftreten der Säure bei der Zersetzung des starren Chlorcyans durch Wasser spricht sehr dafür, dass der wasserfreien Säure die Formel: $C_6N_3O_3$ zukomme, also dem Hydrate die Formel: $3\,HO, C_6N_3O_3$. Die Ansichten über die Constitution des starren Chlorcyans haben dann natürlich auch Geltung für die Constitution der Cyanursäure. Ist das starre Chlorcyan eine durch Addition von 3 Aeq. Chlorcyan, CyCl, entstandene Verbindung, also Cy_3Cl_3, so ist die Cyanursäure durch Addition von 3 Aeq. Cyansäure entstanden, also: Cy_3O_3. Ist das starre Chlorcyan das Chlorid eines dreiwerthigen Radicals, Cyanuran oder Tricyan; $(C_6N_3)\,Cl_3$ oder $\overset{'''}{Cy}Cl_3$, so wird die Cyanursäure zu Cyanuransäure oder Tricyansäure: $(C_6N_3)O_3$ oder $\overset{'''}{Cy}O_3$. Betrachtet man das Hydrat der Säure, als die Säure, so erhält diese im ersten Falle

die Formel: $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$, im zweiten Falle die Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{C}_3N_3}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Nach Baeyer [2]) kann die Säure (das Hydrat) auch als eine Verbindung vom dreifachen Typus Ammoniak betrachtet werden, worin der Wasserstoff des Ammoniaks theilweis durch das zweiwerthige Radical Carbonyl: $\mathrm{C}\Theta$ vertreten ist, nämlich als: $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta\\\mathrm{C}\Theta\end{matrix}\right\}N\end{matrix}$.

Durch anhaltendes Kochen von Mellan (Mellon) mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen erhielt Liebig [3]) Krystalle einer Säure, die gleiche Zusammensetzung mit der Cyanursäure hatte, deren Eigenschaften theilte, nur löslicher in Wasser war, als diese. Er nannte sie Cyanylsäure. In concentrirter Schwefelsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, war sie in Cyanursäure umgewandelt.

Dicyansäure. — Wasserfrei (Anhydrid); Formel: $C_4N_2O_2$; Hydrat: $2\,HO, C_4N_2O_2$ oder $H_2\mathrm{C}_2N_2\Theta_2$ (Dicyansäure; siehe übrigens unten)

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 244 ferner; Wurtz, Pharm. Centralbl. 1848. S. 331; Limpricht: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd, LXXIV, S. 308. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 156. — [3]) Ebend. Bd. X, S. 32.

Die Säure entsteht, nach Poensgen [1]), bei der Einwirkung salpetriger Dämpfe auf Cyanharnstoff [2]), der in warmem Wasser suspendirt ist. Man übergiesst Cyanharnstoff in einem Kolben mit Wasser, erwärmt im Wasserbade und leitet so lange salpetrige Dämpfe ein, bis der Cyanharnstoff verschwunden ist und die heftige Gasentwicklung aufgehört hat. Die grünlich gelbe Lösung wird zur Trockne verdampft, um die Salpetersäure zu verjagen, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, die Lösung, bedeckt, im Wasserbade langsam erkalten gelassen.

Der Process verläuft wie folgt:

$$C_2N_2H_3\,(C_2N)O_2 \text{ und } NO_3 \text{ geben: } 2\,HO, C_4N_2O_2 \text{ und } HO \text{ und } 2\,N,$$
$$\text{oder: } 2(\text{Ȼ}N_2H_3\,(\text{Ȼ}N)\Theta) \text{ und } N_2\Theta_3 \text{ geben: } 2(H_2\text{Ȼ}_2N_2\Theta_2) \text{ und } H_2\Theta \text{ und } 4\,N.$$

Die Dicyansäure krystallisirt aus der heissen Lösung in schönen, meist hellgelb gefärbten, seltener farblosen, rhomboëderartigen Krystallen, die in der Regel oft zolllange Aggregate bilden. Sie enthalten drei Aequivalente Krystallwasser, sind also $2\,HO, C_4N_2O_2 + 3$ aq. oder $H_2\text{Ȼ}_2N_2\Theta_2 + 3$ aq. [3]).

Von kaltem Wasser werden die Krystalle wenig gelöst, bedeutend mehr von warmem. Beim Kochen mit Wasser verlieren sie das Krystallwasser, eben so in trockner Luft. Von Sauerstoffsäuren werden sie unverändert gelöst, durch Wasserstoffsäuren scheinen sie verändert zu werden.

Gegen Alkalien verhält sich die Dicyansäure wie ein Amid, sie giebt damit, unter Aufnahme von Wasser, Kohlensäure und Ammoniak.

Beim Erhitzen geht die Säure in Cyansäure(hydrat) über, ohngefähr bei derselben Temperatur, bei welcher die Cyanursäure diese Umsetzung erleidet (Seite 1172).

Die Formel: $2\,HO, C_4N_2O_2$ für das Dicyansäurehydrat lässt die Säure als eine zweibasische erkennen; sie liefert neutrale und saure Salze (siehe Cyanursäure). Die neutralen Salze haben gleiche procentische Zusammensetzung mit den Cyansäure-Salzen und den Cyanursäure-Salzen, welche kein basisches Wasser enthalten. In $2\,AgO, C_4N_2O_2$ (dicyansaures Silberoxyd), AgO, C_2NO (cyansaures Silberoxyd) und $3\,AgO, C_6N_3O_3$ (cyanursaures Silberoxyd) kommen Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse vor; die einfachste empirische Formel ist für die drei Salze: C_2AgNO_2 (Seite 1169).

Für die Constitution der Säure gilt wesentlich das, was über die Constitution der Cyanursäure gesagt ist. Sie entspricht dem flüssigen Cyanchloride, wenn ein solches existirt, ist entweder eine durch Addition von 2 Aeq. Cyansäure entstandene Säure, oder die Säure des zweiwerthi-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVIII, S. 345.

[2]) Cyanharnstoff ist Harnstoff, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Cyan vertreten ist: $C_2N_2H_3(C_2N)O_2$. Ist Harnstoff Carbamid, so ist Cyanharnstoff Cyancarbamid: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Ȼ}}\Theta \\ (\text{Ȼ}N)H \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Man erhält Cyanharnstoff dadurch, dass man Jodcyan und Harnstoff etwa 2 Tage lang bei 140 bis 150^0 C. auf einander wirken lässt. Er ist ein hellgelbes, sehr voluminöses in Wasser fast unlösliches Pulver (Poensgen a. a. O.).

[3]) aq. = HO.

gen Radicals Dicyan: $C_4N_2 = \overset{\prime\prime}{Cy}$. Betrachtet man das Hydrat als die Säure, so ist die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. \text{ oder: } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Cy}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\overset{\prime\prime}{N}_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Knallsäure. — Wenn man 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht mit Hülfe von Wärme auflöst, und dann 11 Thle. Weingeist von 90 bis 92 Proc. zufügt, so tritt eine sehr stürmische Reaction ein; es entwickeln sich Kohlensäure und Salpeteräther und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus. Dieser Körper wurde zuerst von Howard erhalten und von demselben, wegen der höchst explosiven Eigenschaft, Knallquecksilber genannt, unter welchem Namen er noch jetzt geht. Er ist das Material zum Füllen der Zündhütchen, muss mit der äussersten Vorsicht gehandhabt werden, da er selbst feucht beim Reiben mit harten Körpern mit furchtbarer Heftigkeit explodirt. (Das Specielle der Bereitung bei Quecksilber II, 3. S. 785.)

Auf ganz ähnliche Weise lässt sich ein noch leichter und noch furchtbarer explodirender Körper darstellen, aus 1 Thl. Silber 10 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 specif. Gewicht und 20 Thln. Weingeist von 85 bis 90 Procent. Er scheidet sich in weissen glänzenden Nadeln aus, wurde zuerst von Brugnatelli erhalten und heisst nach demselben Brugnatelli's Knallsilber (siehe Silber II, 3. S. 845). Nach Liebig entsteht der Körper auch beim Einleiten von salpetrigen Dämpfen in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Durch eine ausgezeichnete und gefahrvolle Untersuchung ermittelten Gay-Lussac und Liebig im Jahre 1823, dass die vorstehenden explosiven Körper, Verbindungen einer eigenthümlichen Säure mit resp. Quecksilberoxyd und Silberoxyd, also Salze seien. Sie fanden, dass die Säure nicht abgeschieden werden könne, sich aber von den genannten beiden Metalloxyden auf andere Metalloxyde übertragen lasse, und dass die procentische Zusammensetzung der Säure in den Salzen, der Formel: C_2NO, also einer Verbindung von 1 Aeq. Cyan und 1 Aeq. Sauerstoff entspreche. Sie gaben der Säure indess nicht den Namen Cyansäure, sondern nannten sie Knallsäure.

Als später Wöhler die oben, Seite 1169, besprochene Cyansäure entdeckte, diese Säure als die wirkliche, aus 1 Aeq. Cyan und 1 Aeq. Sauerstoff bestehende Sauerstoffsäure des Cyans erkannte, und nachwies, dass die Salze dieser Säure in ihren Eigenschaften von den Knallsäure-Salzen sehr verschieden seien, dass ihnen namentlich die Fähigkeit zu explodiren abgehe, glaubte man eher einen Irrthum in der Analyse auf der einen oder anderen Seite annehmen zu müssen, als aussprechen zu dürfen, dass Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung mit ganz verschiedenen Eigenschaften begabt sein könnten. So kam es, dass von Einigen die Cyansäure Wöhler's für eine sauerstoffärmere Säure gehalten und cyanige Säure (Cy_3O_2) genannt wurde, während Andere, im Gegentheil, in der Knallsäure eine geringere Menge von Sauerstoff vermutheten.

Jetzt aber herrscht kein Zweifel darüber, dass Knallsäure und Cyansäure Salze geben können, welche, ohngeachtet grosser Verschiedenheit der

Eigenschaften, gleiche procentische Zusammensetzung haben. So enthalten Knallsilber und cyansaures Silberoxyd die Elemente Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse, in dem Verhältnisse, welches durch die empirische Formel: C_2AgNO_2 ausgedrückt wird. Zu dem cyanursauren Silberoxyde und dem dicyansauren Silberoxyde, deren procentische Zusammensetzung ebenfalls die des cyansauren Silberoxyds ist, kommt also noch das knallsaure Silberoxyd (Seite 1178). Die Ansichten über die Constitution der Knallsäure-Salze werden unten besprochen werden, es ist zunächst erforderlich, das Verhalten derselben ins Auge zu fassen.

Das Knallsilber und Knallquecksilber bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Knallsäure-Salze; es lässt sich nämlich die Knallsäure jener Salze auf manche andere Basen übertragen, oder, was dasselbe, es lassen sich das Silber und Quecksilber der Salze, durch manche andere Metalle deplaciren. Bringt man z. B. in die Lösung der genannten Salze metallisches Kupfer oder Zink oder Eisen, so werden durch diese Metalle das Quecksilber und Silber vollständig abgeschieden und es resultiren Kupfer-, Zink- oder Eisen-Salze, welche sämmtlich weit leichter löslich sind als das Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salz.

Alkalische Basen, z. B. Kali, Baryt, scheiden aber aus den Lösungen aller dieser Metallsalze nicht die ganze Menge des Metalls als Oxyd ab, sondern nur die Hälfte, indem Salze entstehen, worin zwei verschiedene Basen, das Metalloxyd und die alkalische Base, enthalten sind (z. B. knallsaures Silberoxyd-Kali), ja selbst Chlorüre, z. B. Chlorkalium und Chlorbarium, fällen aus dem Silbersalze nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber, indem sich Salze der erwähnten Zusammensetzung bilden. Unter gewissen Umständen werden aus diesen Doppelsalzen saure Salze der Erzmetalloxyde erhalten, Salze, in denen das Alkali durch basisches Wasser vertreten ist (siehe unten).

Alkalisalze der Knallsäure sollen sich, aber nur in Lösung, durch Ausfällen des Silbers aus der Lösung der betreffenden Silberdoppelsalze, mittelst des betreffenden alkalischen Sulfurets erhalten lassen. Aus knallsaurem Silberoxyd-Kali soll auf diese Weise z. B. mit Hülfe von Kaliumsulfuret eine Lösung von knallsaurem Kali gewonnen werden.

Eben so wenig, wie die Cyansäure, lässt sich die Knallsäure aus ihren Salzen durch Säuren unzersetzt, als Hydrat, abscheiden, und es ist auch noch nicht möglich gewesen, auf irgend eine andere Weise die Säure wasserfrei oder als Hydrat darzustellen. Versucht man die Säure von den Basen durch eine stärkere Säure zu trennen, so wird dieselbe sogleich zerlegt, aber es treten nicht Kohlensäure und Ammoniak allein als Zersetzungsproducte auf, wie es bei der Zersetzung der Cyansäure-Salze der Fall ist, sondern es entstehen zugleich Blausäure und complicirtere Producte, in welche die Elemente der angewandten Säure eingehen. Schwefelwasserstoff zersetzt das Knallsilber und Knallquecksilber in der Weise, dass Schwefelmetall, Kohlensäure und Rhodanammonium entstehen.

Bringt man zu der Lösung des Doppelsalzes aus Knallsäure, Silberoxyd und Kali oder Baryt, Salpetersäure in passender Menge, so wird von dieser Säure die alkalische Base in Anspruch genommen, ihr Hydratwasser tritt an die Stelle derselben und es scheidet sich ein schwerlösliches Doppelsalz aus Knallsäure, Silberoxyd und Wasser, das ist saures

knallsaures Silberoxyd in Krystallen aus. Es ist wahrscheinlich, dass auf diesem Wege noch andere schwerlösliche und leicht in Krystallen anschiessende saure Salze hervorgebracht werden können. Die Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit des sauren Silbersalzes scheint nämlich die Ursache zu sein, dass dasselbe der Zersetzung durch etwa überschüssig vorhandene Säure entgeht, so wie auch selbst die Möglichkeit der Bildung der neutralen Salze von Quecksilberoxyd und Silberoxyd auf oben gezeigtem Wege, also in einer sehr sauren Flüssigkeit, durch die Schwerlöslichkeit dieser Salze bedingt sein dürfte. Behandelt man nämlich die sauren Salpetersäure-Lösungen derjenigen Metalle, deren Oxyde leichtlösliche Knallsäure-Salze geben, z. B. des Kupfers, Zinks, mit Weingeist auf angegebene Weise, so entstehen nie Knallsäure-Salze.

Kocht man Knallquecksilber mit einer Lösung von Chlorkalium (Chlornatrium, Chlorammonium), so entsteht eine neue Säure (siehe Fulminursäure).

Wie sehr die Knallsäure-Salze von den Cyansäure-Salzen abweichen, ergiebt sich hinreichend aus dem Vorstehenden, ebenso dass sie keine Aehnlichkeit mit den Cyanursäure-Salzen und Dicyansäure-Salzen haben. In Bezug auf die letzteren will ich nur daran erinnern, dass sich aus ihnen die Säure, das Hydrat, abscheiden lässt.

Ueber die Constitution der Knallsäure-Salze, und damit der Säure, sind im Laufe der Zeit sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, und auch jetzt ist sie nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit festgestellt, wie die der isomeren Salze und deren Säuren.

Die Existenz von Knallsäure-Salzen mit zwei verschiedenen Basen veranlasste Liebig, die Knallsäure für eine zweibasische, mit der Cyansäure polymere Säure zu nehmen. Die neutralen Salze der Basen: RO erhielten die Formel: $2\,RO, C_4N_2O_2$; das Silbersalz also die Formel: $2\,AgO, C_4N_2O_2$. Dass aus diesen Salzen durch alkalische Basen nur die Hälfte des Silbers als Oxyd abgeschieden wird, erklärte man eben aus der Neigung der Säure, mit zwei verschiedenen Basen Salze zu bilden, z. B.: $\left.\begin{matrix}AgO\\KaO\end{matrix}\right\}C_4N_2O_2$.

Das saure Silbersalz war: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}C_4N_2O_2$.

Die Ansicht hatte lange Zeit allgemein Geltung; man betrachtete Cyansäure, Knallsäure und Cyanursäure, als durch Polymerie verschiedene Säuren; die erste als einbasische, die zweite als zweibasische, die dritte als dreibasische Säure:

cyansaures Silberoxyd	AgO, C_2NO,
knallsaures Silberoxyd	$2\,AgO, C_4N_2O_2$,
cyanursaures Silberoxyd . . .	$3\,AgO, C_6N_3O_3$.

Für die Cyanursäure gilt diese Ansicht noch, aber an die Stelle der Knallsäure ist die Dicyansäure getreten, deren Silbersalz mit Recht wohl die Formel erhält, welche Liebig dem knallsauren Silberoxyd gab. Dass die Dicyansäure in derselben Beziehung zur Cyansäure steht, wie die Cyanursäure, die Tricyansäure, dafür spricht der Umstand, dass sie, wie die Cyanursäure, beim Erhitzen zu Cyansäure wird (Seite 1178).

Nach Liebig stellte Berzelius eine Ansicht über die Constitutio

der Knallsäure-Salze auf, durch welche nicht allein die Eigenschaft der Erzmetalloxydsalze, z. B. des Silbersalzes, bei der Einwirkung von alkalischen Basen nur die Hälfte des Metalls als Oxyd zu entlassen, sondern auch die explosive Eigenschaft der Salze Erklärung fand. Berzelius schrieb nämlich die Formel für das Silbersalz: $AgO, C_4NO_3 \frown AgN$, nach welcher es als das Silbersalz einer mit AgN, das ist Stickstoffsilber, gepaarten Säure: C_4NO_3 erschien. In dem Quecksilbersalze war Stickstoffquecksilber der Paarling, in dem Zinksalz Stickstoffzink u. s. w.

Ein Blick auf diese Formeln zeigt, weshalb durch alkalische Basen nur die Hälfte des Metalls als Oxyd abgeschieden wird; es lassen sich nur die Metalloxyde: AgO, HgO, ZnO gegen andere Basen austauschen, der Paarling geht unverändert in das entstehende Salz ein. Das durch Einwirkung von Kali auf das Silbersalz zu erhaltende Salz ist: $KaO, C_4NO_3 \frown AgN$. Die Säure des Silbersalzes erhielt, als Hydrat, die Formel: $HO, C_4NO_3 \frown AgN$; die des Quecksilbersalzes die Formel: $HO, C_4NO_3 \frown HgN$, und es gab also so viele verschiedene Knallsäuren als sich verschiedene Stickstoffmetalle als Paarling mit C_4NO_3 zu verbinden vermochten; man hatte eine Silberknallsäure, Quecksilberknallsäure u. s. w.

Der Umstand, dass mehrere Stickstoffmetalle, z. B. das Stickstoffquecksilber, die Eigenschaft zu explodiren im hohen Grade besitzen, sprach für diese Ansicht, und die Entdeckung der Osman-Ueberosmiumsäure, einer mit Stickstoffosmium gepaarten Ueberosmiumsäure: $OsO_4 \frown OsN$, durch Fritzsche[1]), unterstützte dieselbe im hohen Grade. Das osman-überosmiumsaure Silberoxyd: $AgO, OsO_4 \frown OsN$ verpufft, wie das Knallsilber, durch Erhitzen und durch Schlag, äusserst heftig. Fritzsche schlug vor, der hypothetischen Säure: C_4NO_3 den Namen Tetransäure zu geben und die mit Stickstoffsilber, Stickstoffquecksilber etc. gepaarten Säuren, resp. Argentantetransäure, Mercurantetransäure etc. zu nennen.

Gerhardt und Laurent zuerst hielten die Knallsäure für eine Nitroverbindung und zwar der Gruppe: C_4NH_3, nämlich für $C_4N(NO_4)H_2$. Diese Ansicht, welche die explosiven Eigenschaften der Knallsäure-Salze erklärt, hat jezt so gut wie allgemeine Geltung, aber über die Anordnung der Elemente und wie viel Stickstoff als NO_4 vorkommt, ist man noch nicht einig.

Die Gruppe: C_4H_3N wird Acetonitril genannt; nach Kekulé ist die Knallsäure die Nitroverbindung dieser Gruppe, Nitroacetonitril: $C_4(NO_4)H_2N$, welche Formel bis auf die Stellung der Elemente mit der von Gerhardt und Laurent gegebenen übereinstimmt. Das Knallsilber ist: $C_4(NO_4)Ag_2N$, der Wasserstoff der Säure ist durch Silber vertreten. Betrachtet man das Acetonitril als Cyanmethyl: C_2H_3, C_2N, so ist die Knallsäure Nitromethylcyanid: $C_2(NO_4)H_2, C_2N$. Sie gehört dem Typus Grubengas: C_2H_4 an ($\text{Ɛ}H_4$), der Wasserstoff ist theilweis durch NO_4 und C_2N vertreten: $C_2(NO_4)H_2(C_2N)$. In den Salzen befindet sich an der Stelle von H_2 eine äquivalente Menge Metall. Dass die Knallsäure einen Theil des Stickstoffs als NO_4, einen anderen Theil als C_2N enthält, dafür sprechen die Producte, welche bei manchen Zersetzungen ihrer Salze auftreten. Lässt man Chlor auf Knallquecksilber einwirken, so resultiren Chlorpikrin:

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XLIV, S. 150. Die Ueberosmiumsäure hiess damals Osmiumsäure.

$C_2(NO_4)Cl_3$ (Nitrochloroform), Quecksilberchlorid und Chlorcyan, das Chlor tritt also an die Stelle des Quecksilbers und des Cyans. Mit Chlorkalk destillirt liefert das Knallquecksilber Chlorpikrin. Wird Knallquecksilber durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so treten Kohlensäure und Rhodanammonium (Sulfocyanammonium) auf[1]).

Die Gruppe: $C_4(NO_4)H_2N$, das Nitroacetonitril, enthält die Elemente von 2 Aeq. Cyansäure(hydrat): C_2NHO_2; nach Schischkoff lässt sich die Knallsäure als eine Verbindung von Nitroacetonitril und Cyansäure betrachten, als $C_4(NO_4)H_2N + 2(C_2NHO_2)$. Man erkennt, dass in dieser Formel, welche das Aequivalent der Knallsäure verdoppelt, die Mengen des Stickstoffs, welche als NO_4 und C_2N vorkommen, in einem andern Verhältnisse stehen, als in der Formel von Kekulé. Ich muss hinsichtlich der Gründe zur Unterstützung der einen oder andern Ansicht über die Constitution der Knallsäure auf die Abhandlungen verweisen[2]).

Fulminursäure; Isocyanursäure. — Die Säure wurde fast gleichzeitig von Liebig und Schischkoff entdeckt[3]). Sie ist im freien Zustande, als Hydrat, gekannt, krystallisirbar. Ihre empirische Formel ist: $C_6N_3H_3O_6$; sie hat also gleiche Zusammensetzung mit der Cyanursäure, weshalb ihr von Schischkoff der Name Isocyanursäure gegeben wurde. Während aber die Cyanursäure eine dreibasische Säure ist: $3\,HO, C_6N_3O_3$, ist die Fulminursäure eine einbasische Säure: $HO, C_6N_3H_2O_5$; jene enthält drei Aequivalente basisches Wasser, oder durch Metall vertretbaren Wasserstoff, diese nur 1 Aequivalent.

Die Salze der Säure sind sehr schön; das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz sind in kaltem Wasser wenig löslich, sehr löslich in heissem, so dass sie aus heisser Lösung leicht krystallisirt erhalten werden. Das Bariumsalz und Silbersalz sind noch weniger löslich, aus heissen Lösungen durch Wechselzersetzung darzustellen. Beim Erhitzen verglimmen oder verpuffen sie.

Die Säure ist das Resultat der Wechselwirkung zwischen Knallquecksilber und Chloriden der Alkalimetalle, auch des Ammoniums. Wenn man frisch bereitetes, gut ausgewaschenes und noch feuchtes Knallquecksilber in einem Kolben mit der sehr verdünnten Lösung eines solchen Chlorids zum Sieden erhitzt, so löst es sich nach viertelstündigem Kochen auf; kurze Zeit nachher erfolgt aber Ausscheidung eines gelben Körpers und wenn die Flüssigkeit während des Kochens die trübe Beschaffenheit verloren hat und klar geworden ist, so enthält sie Fulminursäure-Salz neben Quecksilberchlorid. Giebt man dem Filtrate Ammoniakflüssigkeit hinzu, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, so wird das Quecksilber des Quecksilberchlorids als weisser Präcipitat gefällt und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit, durch Verdampfen concentrirt, liefert beim Erkalten Krystalle von Fulminursäure-Salz des Metalls, dessen Chlorid angewandt wurde. Für die Bereitung des Ammoniumsalzes und Kaliumsalzes empfiehlt

[1]) Es entsteht dabei auch etwas Fulminursäure. — [2]) Schischkoff, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 213; Kekulé, Ebend. S. 200 (enthält die Literatur). Ferner Bd. CV, S. 279 enthält auch Schischkoff's neuere Ansicht. Gentele, Jahrb. f. prakt. Chemie. Bd. LXXIV, S. 193; Bd. LXXXIV, S. 101. — [3]) Liebig, Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XCV, S. 282; Schischkoff, Ebend. Bd. XCVII, S. 53.

Liebig, 60 bis 75 Grm. Knallquecksilber, 700 bis 860 CC. Wasser und 60 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Chlorammonium oder Chlorkalium. Das Kaliumsalz wird sofort farblos erhalten, das Ammoniumsalz gelb, es wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit aschenfreier Thierkohle behandelt.

Schischkoff lässt zur Bereitung des Kaliumsalzes auf folgende Weise operiren. In eine beinahe gesättigte, in einer Schale bis zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorkalium, trägt man in kleinen Portionen Knallquecksilber ein; auf 1 Thl. Chlorkalium 2 Thle. nasses Knallquecksilber. Man setzt das Erhitzen fort, bis alles Knallquecksilber verschwunden ist und die entstandene gelbe Ausscheidung leicht zu Boden sinkt. Die Flüssigkeit wird dann heiss auf ein erwärmtes Filter gegeben; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich ein käsiger Körper aus. Die Mutterlauge und das Waschwasser von diesem liefert, eingedampft, noch mehr davon; schliesslich bleibt eine Mutterlauge, in welcher sich Quecksilberchlorid neben Chlorkalium befindet.

Der käsige Körper enthält fulminursaures Kali und Quecksilberoxyd. Man rührt denselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas ein; es entsteht Schwefelquecksilber und fulminursaures Kali scheidet sich in Krystallen aus. Man erhitzt und trennt die heisse Lösung des Kaliumsalzes von dem Schwefelquecksilber; sie liefert Krystalle des Salzes.

Das Kaliumsalz krystallisirt in langen Säulen; beim raschen Erkalten heiss gesättigter Lösung entsteht ein Brei von kleinen seideglänzenden Krystallen. Das Ammoniumsalz, in kaltem Wasser etwas mehr löslich als das Kaliumsalz, ist diesem ganz ähnlich. Beide Salze sind wasserfrei.

Aus heiss gemischten Lösungen von fulminursaurem Kali oder Ammon, und salpetersaurem Silberoxyd, scheidet sich beim Erkalten das Silbersalz wasserfrei, in langen seideglänzenden Nadeln aus. Auf gleiche Weise ist mittelst Chlorbariumlösung das Bariumsalz zu gewinnen, das 2 Aeq. Krystallwasser enthält (Liebig).

Durch neutrales essigsaures Bleioxyd entsteht in der Lösung der fulminursauren Alkalien keine Fällung, wohl aber durch basisch essigsaures Bleioxyd. Der weisse krystallinische Niederschlag löst sich in siedendem Wasser und beim Erkalten der Lösung schiessen harte gelbliche Krystalle eines basischen Bleisalzes an (Liebig).

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Fulminursäure-Salze ohne Schwärzung; es entsteht Ammonsalz, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Mit Kalilauge erhitzt geben die Salze Ammoniak und die Flüssigkeit enthält kohlensaures Kali.

Wird das Silbersalz in Wasser gerührt und durch Schwefelwasserstoffgas oder verdünnte Salzsäure zersetzt, so resultirt eine Lösung von Fulminursäure(hydrat). Sie reagirt sauer, wird beim Eindampfen syrupdick und erstarrt zu einer undeutlich krystallinischen Masse. Aus einer gesättigten weingeistigen Lösung scheidet sie sich nach einiger Zeit in kleinen farblosen Prismen ab (Schischkoff). Sie enthält kein Krystallwasser, verpufft schwach wenn sie für sich erhitzt wird, liefert mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt Trinitroacetonitril: $C_4(NO_4)_3N$, mit Chlorkalk destillirt Chlorpikrin: $C_2(NO_4)Cl_3$ (Nitrochloroform). Liebig erhielt die Säure durch Zersetzung des basischen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffs.

Erhitzt man eine Lösung von Fulminursäure, oder von fulminursaurem Ammon, mit der Lösung eines Kupfersalzes in Ammoniakflüssigkeit zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten glänzende dunkelblaue Prismen aus, die luftbeständig und fast unlöslich in Wasser sind. Sie sind ein Cuprammoniumsalz (Schischkoff).

Wie oben gesagt wurde, ist die empirische Formel für die Säure: $C_6N_3H_3O_6$; die empirische Formel ihrer Salze ist: $C_6N_3H_2RO_6$, in welcher R 1 Aeq. Metall (Kalium, Ammonium, Silber u. s. w.) bedeutet. Eine rationellere Formel für die Säure ist deshalb die Formel: $C_6N_3H_2HO_6$. Betrachtet man die Säure als ein Hydrat, so wird die Formel: $HO, C_6N_3H_2O_5$; ihre Salze sind dann: $RO, C_6N_3H_2O_5$, das Silbersalz z. B. ist: $AgO, C_6N_3H_2O_5$.

Nach Schischkoff, welcher die Knallsäure für eine Verbindung von 1 Aeq. Nitroacetonitril mit 2 Aeq. Cyansäure(hydrat) nimmt (Seite 1183), erscheint die Fulminursäure als eine Verbindung von 1 Aeq. Nitroacetonitril mit 1 Aeq. Cyansäure(hydrat):

Knallsäure	$C_4(NO_4)H_2N + 2(C_2NHO_2)$,
Fulminursäure . . .	$C_4(NO_4)H_2N + C_2NHO_2$,
Knallquecksilber . .	$C_4(NO_4)Hg_2N + 2(C_2NHgO_2)$,
Fulminursaures Kali	$C_4(NO_4)H_2N + C_2NKaO_2$.

Bei der Bildung von fulminursaurem Kali durch Wechselwirkung von Knallquecksilber, Chlorkalium und Wasser, auf oben angegebene Weise, entsteht daher, neben Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid, Cyansäurehydrat:

1 Aeq. Knallquecksilber . . .	$C_8N_4Hg_4O_8$			
1 Aeq. Chlorkalium			KaCl	
3 Aeq. Wasser		O_3		H_3
Summa	$C_8N_4Hg_4O_{11}$		KaCl	H_3

geben:

1 Aeq. fulminursaures Kali . .	$C_6N_3H_2KaO_6$		
3 Aeq. Quecksilberoxyd . . .		O_3	Hg_3
1 Aeq. Quecksilberchlorid . .			Hg Cl
1 Aeq. Cyansäurehydrat . . .	C_2NH	O_2	
Summa	$C_8N_4H_3KaO_{11}Hg_4Cl$.		

Aber Cyansäurehydrat zersezt sich bekanntlich mit Wasser in Ammoniak und Kohlensäure (C_2NHO_2 und 2 HO geben 2 CO_2 und H_3N), nicht Cyansäure selbst kann daher auftreten, sondern deren Zersetzungsproducte müssen auftreten, und da dieselben auf Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid wirken, mit diesen ammoniakalische Verbindungen geben, so müssen auch solche entstehen. In der That ist, nach Schischkoff, der gelbe Körper, welcher sich während des Processes ausscheidet, nicht Quecksilberoxyd, sondern eine solche Verbindung.

Nach Liebig, welcher den gelben Körper für Quecksilberoxyd nimmt, oder nahm, verläuft der Process einfach auf folgende Weise. Aus dem Knallquecksilber und dem Chlorkalium entstehen zuerst durch Wechselzersetzung knallsaures Kali und Quecksilberchlorid; in dem ersteren werden dann $^2/_3$ des Kalis gegen Wasser ausgetauscht, das aber nicht als basisches Wasser eintritt, sondern in die Säure selbst eingeht, so dass

fulminursaures Kali sich bildet. Das freigewordene Kali zersetzt einen Theil des Quecksilberchlorids, fällt Quecksilberoxyd; das Filtrat enthält also fulminursaures Kali, Chlorkalium und Quecksilberchlorid, welches letztere durch Ammoniakflüssigkeit zu beseitigen ist (siehe oben).

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Die Verbindung des Cyans mit Schwefel ist erst in neuerer Zeit erhalten worden, sie entspricht der Formel: CyS ($= C_2NS$), ist also Schwefelcyan, Cyansulfid. Verbindungen, welche neben den Elementen des Cyans zugleich Schwefel und Wasserstoff enthalten, waren schon früher gekannt, so die Verbindungen C_2NHS — $C_2NH_2S_2$ — C_2NHS_2 — C_2NHS_3.

Ueber die Constitution dieser letzteren Verbindungen sind die Ansichten verschieden. Die Verbindungen: C_2NHS und $C_2NH_2S_2$ stellen sich als Verbindungen von Cyan mit Schwefelwasserstoff dar, die erstere als Cyansulfhydrat; $Cy + HS$, die zweite als Cyanbissulfhydrat: $Cy + 2HS$ und gehen jetzt auch meistens unter diesen Namen. Sie entstehen in der That beim Zusammentreffen von Cyan und Schwefelwasserstoff. Da für die Verbindung eines Radicals mit Schwefelwasserstoff kein Analogon vorhanden war und die Eigenschaften der beiden Verbindungen nicht für die fragliche Zusammensetzung zu sprechen schienen, so betrachtete Berzelius die beiden Verbindungen als Wasserstoffsäuren besonderer Radicale, Rubean und Flavean, das Bissulfhydrat als Rubeanwasserstoffsäure: $H(C_2NHS_2)$, das Sulfhydrat als Flaveanwasserstoffsäure, wobei zu bemerken ist, dass man das Sulfhydrat nach der Formel: $C_4N_2H_3S_3$ zusammengesetzt glaubte, die Flaveanwasserstoffsäure also die Formel: $H(C_4N_2H_2S_3)$ erhielt. Völkel gab dem Bissulfhydrate die Formel: HS, C_2NHS und eine analoge dem Sulfhydrate (siehe unten).

Die Verbindung: C_2NHS_2 lässt sich schreiben: HS, C_2NS; sie erscheint danach als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelcyan und stellt sich als Cyansäurehydrat heraus, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Schreibt man die Formel für die Cyansäure C_2NHO_2, so ist unsere Verbindung Sulfocyansäure: C_2NHS_2 [1]). Sie steht zu der Cyansäure in derselben Beziehung wie die Sulfokohlensäure zur Kohlensäure oder wie Schwefelwasserstoff zu Wasser. Die typische Formel der Cyansäure ist: $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, die typische Formel für die Sulfocyansäure ist: $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. Nach dieser Ansicht erscheint das oben erwähnte Cyansulfid: CyS als das Anhydrid der Säure und wird dessen Formel: $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$ ($= Cy_2S_2$) oder $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S$ ($= Cy_2S$).

Wie wir unten sehen werden, sind die Eigenschaften der Verbindung nicht der Art, wie wir sie an Sulfosäuren zu finden gewohnt sind; sie wird deshalb auch als die Wasserstoffsäure eines Radicals, das man Sulfocyan oder Rhodan genannt hat, betrachtet und erhält dann die Formel: $H(C_2NS_2)$

[1]) Gorup-Besanez nennt sie Thiocyansäure.

oder $H(CyS_2)$, oder H(Rn). (Sulfocyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.)

Die Verbindung: C_2NHS_3, welche sich von der vorigen dadurch unterscheidet, dass sie 1 Aeq. Schwefel mehr enthält, pflegt jetzt, der vorigen entsprechend, Persulfocyansäure genannt zu werden, ihre typische Formel ist dann: $\left.\begin{matrix}CyS\\H\end{matrix}\right\}S_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy_2S\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$. Oder man betrachtet sie als die Wasserstoffsäure des Radicals: C_2NS_3, das man Xanthan genannt hat, als Xanthanwasserstoffsäure: $H(C_2NS_3)$ oder $H(CyS_3)$ oder H(Xn).

Von einigen der vorstehend aufgeführten schwefelhaltigen Verbindungen sind die entsprechenden selenhaltigen gekannt.

Cyansulfid, Schwefelcyan. Formel: CyS; Sulfocyansäureanhydrid: Cy_2S_2 oder Cy_2S. — In 100: Cyan 61,9, Schwefel 38,1.

Das Cyansulfid ist zuerst von Lassaigne, durch Wechselzersetzung von Queksilbercyanid und Einfach-Chlorschwefel erhalten worden. Lassaigne's Versuche wurden bezweifelt, Linnemann[1]) hat sie neuerlichst bestätigt und ein besseres Verfahren zur Darstellung des Sulfids gefunden. Es resultirt bei der Wechselzersetzung von Jodcyan: CyJ und Rhodansilber: $Ag(C_2NS_2)$ (sulfocyansaurem Silber: C_2NAgS_2). Die Zersetzung, bei welcher nur Jodsilber und Cyansulfid entstehen, erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber es ist erforderlich, das Silbersalz mit dem Jodcyan trocken möglichst innig zu mischen. Um dies zu erreichen, giebt man zu einer Aetherlösung des Jodcyans (Seite 1167) die entsprechende Menge des zerriebenen Silbersalzes und verdunstet den Aether auf einem warmen Sandbade, indem man den Rückstand, namentlich wenn derselbe breiig geworden ist, heftig verreibt. Es resultirt so ein feines, etwas zusammenbackendes Pulver, das in kleine, zu verschliessende Gläser vertheilt, drei oder vier Stunden sich selbst überlassen bleibt.

Um das Cyansulfid von dem Jodsilber zu trennen, kann man es entweder sublimiren oder mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausziehen. Auf erstere Weise wird ein Viertel, auf letztere Weise werden zwei Drittel des entstandenen Cyansulfids erhalten. Die siedende Lösung in Schwefelkohlenstoff muss heiss filtrirt werden; beim Verdunsten der Lösung, besser beim Erkalten auf einige Grad unter Null, krystallisirt das Sulfid. Man giesst die Mutterlauge ab und befreit die Krystalle im Vacuo über Schwefelsäure vollständig vom anhängenden Schwefelkohlenstoff.

Das Cyansulfid krystallisirt in wasserklaren rhombischen Tafeln oder längeren dünnen Blättchen. Es riecht stark, dem Jodcyan ähnlich und verflüchtigt sich langsam an der Luft. Schon bei 30 bis 40° C. sublimirt es in dünnen, das Licht stark brechenden Blättchen. Bei 60° C. schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Längere Zeit auf seinem Schmelzpunkte erhalten oder darüber erhitzt, zersetzt es sich rasch, zumal unter Mitwirkung von feuchter Luft. In einer Flamme entzündet es sich und verbrennt mit Cyanflamme.

Von Wasser, Weingeist und Aether wird das Sulfid gelöst; aus den heiss gesättigten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten leicht und oft

[1]) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. CXX, S. 36.

sehr schön. In der wässrigen Lösung wird es sehr bald zersetzt; es scheidet sich aus ihr ein gelber oder orangefarbener Körper aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt ohne Zersetzung; auf Zusatz von Wasser tritt Zersetzung ein. Salpetersäure und Salzsäure zerstören es schon in der Kälte. Aus Jodkaliumlösung scheidet es Jod ab, aus Cyankaliumlösung entwickelt es Blausäure. Mit schmelzendem Kalihydrat giebt es kohlensaures Kali, Schwefelkalium, Rhodankalium (sulfocyansaures Kalium), Ammoniakgas; Cyankalium entsteht nicht. Mit Kalium liefert es Cyankalium und Rhodankalium.

Von alkoholischer Kalilösung wird es unter Bildung von cyansaurem und sulfocyansaurem Kalium (Rhodankalium) zerlegt: 2 Cy S und 2 Ka O geben: $KaCyO_2$ und $KaCyS_2$. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Wasserstoff *in statu nascendi* werden Blausäure und Sulfocyansäure (Rhodanwasserstoffsäure) gebildet, im ersteren Falle unter Ausscheidung von Schwefel:

$$2\,CyS \text{ und } 2\,HS \text{ geben: } HCy \text{ und } HCyS_2 \text{ und } 2\,S$$
$$2\,CyS \text{ und } 2\,H \text{ geben: } HCy \text{ und } HCyS_2.$$

Schwefelkalium giebt Cyankalium und Rhodankalium, wirkt also anders als Kalihydrat, wirkt wie Schwefelwasserstoff.

Wird trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Sulfids geleitet, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, Cyanammoniumsulfuret: $(H_3CyN)S$, das ist Ammoniumsulfuret, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch Cyan vertreten ist. Die Verbindung ist zerfliesslich; die wässerige Lösung wird bald zersetzt, indem Rhodanammonium entsteht. Auch von Alkohol wird sie reichlich gelöst; die Lösung, im Vacuo über Schwefelsäure verdampft, liefert krystallinische Krusten, Aether scheidet sie aus der Lösung ab.

Cyanselenid, Selencyan. — Von Linnemann[1]) aus Jodcyan und Selenocyansilber auf dieselbe Weise wie das Cyansulfid dargestellt. Es gleicht dem Sulfide zum Verwechseln.

Cyanbissulfhydrat. — Formel: $Cy + 2\,HS = C_2NH_2S_2$; oder $\text{C}_2N_2H_4S_2$. Die Verbindung entsteht und tritt in kleinen rothen Krystallen auf, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, dies im Ueberschuss, bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist auf einander wirken lässt. Sie wurde von Wöhler entdeckt, von Völkel analysirt[2]).

Man leitet Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zusammen in Weingeist, und zwar so, dass das Schwefelwasserstoffgas stets im Ueberschusse vorhanden ist. Der Weingeist färbt sich anfangs gelb, indem zunächst das gelbe Cyansulfhydrat gebildet wird, dann lebhaft gelbroth, und hierauf scheidet sich das Bissulfhydrat in rothen Krystallen aus. Um alles Sulfhydrat in Bissulfhydrat zu verwandeln, muss man noch einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit gehen lassen, nachdem man mit dem Einleiten von Cyangas aufgehört hat. Wendet man Wasser anstatt

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 47.
[2]) Wöhler, Pogg. Ann. Bd. III, S. 177; Liebig und Wöhler, Ebend. Bd. XXIV, S. 167; Völkel, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 314; Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 115; Bd. LXIII, S. 96.

des Weingeistes an, so scheidet sich die Verbindung in dicken orangegelben Flocken aus, welche aus zarten Krystallnadeln bestehen.

Von kaltem Wasser wird das Bissulfhydrat kaum gelöst; in heissem Weingeist ist es löslich, aus der heissen, mit Thierkohle digerirten, geistigen Lösung erhält man es in glänzenden Krystallen von ausgezeichneter orangenrother Farbe.

Bei gelindem Erhitzen sublimirt es zum Theil unverändert, zum Theil zersetzt es sich, giebt Schwefelammonium und Kohle. Mit metallischem Kupfer erhitzt, giebt es viel Ammoniak.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, aus der Lösung durch Wasser gefällt. Schwefligsäuregas, Chlorwasserstoffsäuregas und Chlorgas sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf. Mit concentrirter Salzsäure gekocht, wird es unter Aufnahme von Wasser zersetzt, es entstehen Oxalsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Ammoniumsalz), (Wöhler, Völkel): $C_2NH_2S_2$ und $4\,HO$ geben: C_2HO_4 und $2\,HS$ und H_3N.

Ganz ähnlich wie Salzsäure wirkt verdünnte Kalilauge beim Kochen ein, es werden oxalsaures Kali, Schwefelkalium und Ammoniak gebildet, während concentrirte Kalilauge damit Schwefelkalium, Cyankalium und Rhodankalium liefert:

$$2\,(C_2NH_2S_2) \text{ und } 4\,(KaO, HO) \text{ geben: } KaC_2N \text{ und } KaC_2NS_2 \text{ und } 2\,KaS \text{ und } 8\,HO.$$

Giebt man zu einer kalten alkoholischen Lösung der Verbindung, eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, unter Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren, so entsteht ein gelber Niederschlag. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt sich die Verbindung, es entsteht Schwefelsilber, Cyan und Salpetersäure werden frei.

Völkel gab der Verbindung die Formel: $HS + C_2NHS$, betrach sie als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelurén; der Bleiniederschlag bekam die Formel: $PbS + C_2NHS$. Berzelius nahm die Verbindung für Rubeanwasserstoffsäure: $H(C_2NHS_2)$, der Bleiniederschlag war dann Rubeanblei: $Pb(C_2NHS_2)$. Nach dem Verhalten bei der Einwirkung von kochender Salzsäure und verdünnter Kalilauge erscheint sie als eine Verbindung vom Charakter der Amide. In der That, vergleicht man die Formel für Oxamid: $C_2NH_2O_2$ mit der Formel unserer Verbindung: $C_2NH_2S_2$, so stellt sie sich als Oxamid heraus, dessen Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Laurent nennt sie deshalb Sulfoxamid[1]).

Cyansulfhydrat. — Formel: $Cy + HS = C_2NHS$; oder: $\text{Ɵ}_2N_2H_2S$.

Gay-Lussac erhielt beim Zusammenbringen von 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas, im feuchten Zustande, hellgelbe Krystallnadeln, deren Zusammensetzung, aus dem Volumen-Verhältnisse der beiden Gase berechnet, der Formel: $C_4N_2H_3S_3$ entsprechen musste. Die Formel enthielt die Elemente von 2 Aeq. Cyan und 3 Aeq. Schwefelwasserstoff: $2\,C_2H + 3\,HS$. Völkel schrieb sie: $HS + 2\,(C_2NHS)$, nahm die gelben Krystalle für eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit doppelt so viel Schwefelurén als in den rothen Krystallen enthalten (siehe oben); Berzelius betrachtete sie als Flaveanwasserstoffsäure: $H(C_4N_2H_2S_3)$.

[1]) Pharm. Centralblatt 1851. S. 93.

Laurent, welcher die gelbe Verbindung analysirte, fand die oben angegebene Zusammensetzung, nach welcher sie Cyansulfhydrat genannt wird. Er stellte sie auf ähnliche Weise dar, wie Gay-Lussac, leitete nämlich in eine grosse, mit Cyangas gefüllte Flasche, deren Wände befeuchtet waren, Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, ersteres im Ueberschusse. Es bildeten sich überall in der Flasche lange gelbe Nadeln, die in Aether gelöst und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden.

Die Verbindung kann auch wie die rothe Verbindung, das Bissulfhydrat, erhalten werden, indem man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas in Weingeist treten lässt, das erstere Gas im Ueberschusse. Die entstandene gelbe Lösung giebt beim Verdampfen einen Theil strahlig krystallisirt, der grösste Theil aber wird in eine braune Substanz verwandelt.

Das Sulfhydrat ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber in dieser Lösung sehr bald. Die wässrige Lösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd Schwefelsilber, Cyan wird frei. Bleisalzlösung wird dadurch nicht gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure und verdünnter Alkalilauge liefert es, wie das Bissulfhydrat, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, wonach es ebenfalls als eine amidartige Verbindung erscheint. Nimmt man aus dem oxalsauren Ammon: H_4NO, C_2O_3, 3 Aeq. Wasser weg, so bleibt: C_2NHO, das ist die unserer Verbindung entsprechende Sauerstoffverbindung. Nennt man diese Oxalenid, so ist unsere Verbindung: Sulfoxalenid (Laurent).

Rhodanwasserstoffsäure, Sulfocyanwasserstoffsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure. — Formel: $H(C_2NS_2) = HRn$; oder $H(CyS_2) = HCsy$. — Sulfocyansäure, Thiocyansäure; Formel: C_2NHS_2 oder ƇNHS.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium mit Schwefel kocht, oder Cyankalium mit Schwefel schmilzt und die Schmelze in Wasser löst, so resultirt eine Lösung, welche eine saure Lösung von Eisenchlorid blutroth färbt. Die Lösung kann also nicht mehr Cyankalium enthalten; sie enthält ein Kaliumsalz, das in farblosen Säulen oder Nadeln krystallisirt, besonders schön aus dem heiss bereiteten Weingeistauszuge der Schmelze. Diesem Salze kommt die Eigenschaft zu, Eisenchloridlösung blutroth zu färben. Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure oder, besser, mit Phosphorsäure destillirt, so geht eine saure Flüssigkeit über, welche Eisenchloridlösung ebenfalls blutroth färbt und aus welcher, durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kali, das Kaliumsalz wieder zu erhalten ist, welche also eine Säure enthält.

Es war Winterl, welcher zuerst und zwar durch Ausziehen der Blutlaugenmasse (Blut unter Zusatz von kohlensaurem Kali verkohlt) mit Weingeist, ein Salz bekam, das Eisenlösungen nicht blau, sondern roth färbte. Er nannte deshalb die Säure des Salzes Blutsäure. Rink bestätigte diese Beobachtung und fand, dass die Säure aus dem Kalisalze durch Destillation desselben mit Schwefelsäure abgeschieden werden könne und dass dieselbe ebenfalls die Eigenschaft habe, Eisenoxydsalzlösungen roth zu färben. Die erste ausführliche Untersuchung über den Gegenstand wurde von Porret im Jahre 1808 ausgeführt. Er erhielt eine unreine Lösung des rothfärbenden Kalisalzes durch Kochen von Berlinerblau mit Schwefelkaliumlösung. Behufs der Darstellung einer reinen Lösung fällte er die unreine Lösung, nachdem sie durch Schwefelsäure angesäuert wor-

den, mit einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul (welche gleiche Wirkung hat mit einer Kupferoxydulsalzlösung) und kochte den entstandenen Niederschlag mit Kalilauge, welche Kupferoxyd abschied und die Säure aufnahm. Die so erhaltene Lösung destillirte er mit Schwefelsäure, um die Säure abzuscheiden, Er fand dieselbe aus Blausäure und Schwefel bestehend und gab ihr, analog seiner eisenhaltigen Chyaziksäure (Eisenblausäure, Seite 1136), den Namen schwefelhaltige Chyaziksäure, welcher dann in Schwefelblausäure umgewandelt wurde.

Spätere Untersuchungen haben Porret's Resultate bestätigt; die Säure besteht aus den Elementen der Blausäure und Schwefel, ihre empirische Formel ist C_2NHS_2; in ihren Salzen ist der Wasserstoff durch Metall vertreten; das oben erwähnte, farblose, schön krystallisirende Kaliumsalz ist: C_2NKaS_2. Da die Säure und die Salze keinen Sauerstoff enthalten, so wurde die Säure, von Berzelius, für die Wasserstoffsäure des zusammengesetzten Radicals (Halogens, Salzbilders): C_2NS_2 genommen, für $H(C_2NS_2)$; die Salze für Haloidsalze, das Kaliumsalz für: $Ka(C_2NS_2)$. Von der charakteristischen Eigenschaft des Radicals, mit Eisen eine blutrothe lösliche Verbindung zu geben, nannte er es Rhodan (Rn), die Säure also Rhodanwasserstoffsäure (HRn), das Kaliumsalz: Rhodankalium (KaRn). Liebig nannte das Radical: Sulfocyan, oder Schwefelcyan, entsprechend dem Ferrocyan, weil es die Elemente von Cyan und Schwefel enthält, wie das Ferrocyan die Elemente von Cyan und Eisen. Das Radical erhält dann das Zeichen: CyS_2 oder Csy.

Vergleicht man die empirische Formel der Rhodanwasserstoffsäure: C_2NHS_2, mit der empirischen Formel für Cyansäurehydrat: C_2NHO_2, so erscheint die Rhodanwasserstoffsäure als Cyansäurehydrat, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Schreibt man Cyansäurehydrat: HO, CyO, betrachtet man es als die Verbindung von Wasser mit der nicht isolirt gekannten wasserfreien Cyansäure: CyO (dem Anhydrid), so erhält dann die Rhodanwasserstoffsäure die Formel: HS, CyS. Die Verbindung CyS, das oben Seite 1187 abgehandelte Cyansulfid, ist dann die Sulfocyansäure, die Rhodanwasserstoffsäure ist Sulfocyansäure-Sulfhydrat. Das Kaliumsalz ist: KaS, CyS, ist sulfocyansaures Kalium, richtiger sulfocyansaures Kaliumsulfuret, entsprechend: KaO, CyO, dem cyansauren Kali.

Diese Ansicht von der Constitution unserer Säure und Salze sprach schon Völkel aus; sie hat in neuerer Zeit wieder vielfach Geltung erhalten, mit der Modification, welche die neuere Ansicht von der Constitution der Säuren im Allgemeinen fordert. Nach dieser ist bekanntlich die Cyansäure: C_2NHO_2; die Rhodanwasserstoffsäure ist dann Sulfocyansäure: C_2NHS_2. Die typische Formel für jene ist $\left.\begin{matrix}C_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}\text{ЄN}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, die typische Formel für diese ist $\left.\begin{matrix}C_2N\\H\end{matrix}\right\}S_2$ oder $\left.\begin{matrix}\text{ЄN}\\H\end{matrix}\right\}S$; jene leitet sich vom Typus Wasser, diese vom Typus Schwefelwasserstoff ab.

Es lässt sich nicht leugnen, dass die Ansicht, die Rhodanwasserstoffsäure sei Sulfocyansäure, viel für sich hat, es wird sich dies noch zeigen, aber es lässt sich auch nicht in Abrede stellen, dass weder die Säure, noch die Salze derselben die Eigenschaften haben, welche wir an den Sulfosäuren und Sulfosalzen wahrzunehmen gewohnt sind, dass ihnen z. B.

der an Schwefelwasserstoff erinnernde Geruch der Sulfokohlensäure und Sulfocarbonate abgeht (Seite 1102). Da die Salze in den folgenden, früher gedruckten Theilen des Werkes als Rhodanide betrachtet sind, so muss der Säure hier der Name Rhodanwasserstoffsäure bleiben.

Der Ausgangspunkt zu der Darstellung der Säure ist, wie schon oben gesagt, das Rhodankalium, dessen Bildung aus Cyankalium und Schwefel auch schon besprochen ist. Diese Bildungsweise ist interessant, weil sie ganz der Umwandlung des Cyankaliums in cyansaures Kali entspricht; Cyankalium wird durch Aufnahme von Sauerstoff zu cyansaurem Kali, durch Aufnahme von Schwefel zu sulfocyansaurem Kali [1]), das ist Rhodankalium [2]). Man hat indess zur Bereitung des Salzes Cyankalium nicht nöthig, sondern man kann das Material zu demselben, das Blutlaugensalz nehmen. Schmilzt man entwässertes Blutlaugensalz mit Schwefel, so tritt der Schwefel zu den Elementen des Cyankaliums, es entsteht Rhodankalium; das Eisencyanür des Salzes bleibt unzersetzt, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, sonst entsteht Schwefeleisen und es gehen Stickstoff und Schwefelkohlenstoff weg. Setzt man dem Gemenge aus Blutlaugensalz und Schwefel noch kohlensaures Kali zu, so wird auch das Cyan des Eisencyanürs zur Bildung von Rhodankalium verwandt und es entsteht ebenfalls Schwefeleisen. Das Rhodankalium krystallisirt wasserfrei aus dem heissen Weingeistauszuge der Schmelze. Das specielle Verfahren siehe bei Rhodankalium Bd. II, 2, S. 134).

Wird eine concentrirte Lösung von Rhodankalium mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure destillirt, so erhält man als Destillat eine sehr saure Flüssigkeit, eine concentrirte Lösung von Rhodanwasserstoffsäure. Auch Schwefelsäure lässt sich zu deren Bereitung benutzen, aber man muss dann einen Ueberschuss davon sorgfältig vermeiden, und man muss sie verdünnt anwenden, weil sonst Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure stattfindet. Meitzendorf fand als das beste Verhältniss, gleiche Aequivalente Rhodankalium und Schwefelsäure, die letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt. Man lässt das Destillat einige Tage in flachen Schalen an der Luft stehen, damit beigemengte Zersetzungsproducte, Blausäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, abdunsten.

Suspendirt man ein unlösliches Rhodanid, dessen Metall durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, z.B. Rhodanblei, Quecksilberrhodanür, im frisch gefällten Zustande in Wasser, und leitet man Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, so resultirt eine verdünnte Lösung von Rhodanwasserstoffsäure. Auch durch Digestion des Rhodanbleis mit verdünnter Schwefelsäure und durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure aus einer Lösung von Rhodanbarium lässt sich die Säure gewinnen. Das Rhodanblei zerfällt sogar schon bei Digestion mit heissem Wasser in Säure und ein basisches Salz.

Die wässrige Lösung der Rhodanwasserstoffsäure ist farblos, schmeckt

[1]) So lange man noch cyansaures Kali sagt, nicht Oxycyankalium, erscheint es unpassend, für sulfocyansaures Kalium Sulfocyankalium zu sagen, abgesehen davon, dass dieser Name eine andere Ansicht von der Constitution des Salzes ausdrückt.

[2]) Ich will hierzu bemerken, dass, wie kohlensaures Kali, in Cyangas geglüht, zu Cyankalium und cyansaurem Kali wird, so Schwefelkalium zu Cyankalium und Rhodankalium (sulfocyansaurem Kalium).

rein sauer und riecht in concentrirtem Zustande stechend sauer. Verdünnt hält sie sich unverändert, concentrirt erleidet sie, besonders bei höherer Temperatur, eine Zersetzung, es scheidet sich ein gelber Körper aus (Xanthanwasserstoffsäure, Persulfocyansäure) und es entsteht Cyanwasserstoffsäure (Blausäure): $3(HC_2NS_2)$ geben: $2(HC_2NS_3)$ und HC_2N. Dieselbe Zersetzung erfolgt schneller bei Einwirkung von starken Säuren, aber in diesem Falle treten gleichzeitig auch secundäre Zersetzungsproducte auf, so Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, oder aber schweflige Säure.

Wöhler ist es gelungen, die Säure wasserfrei zu erhalten, durch gelindes Erhitzen von Quecksilberrhodanür in einem Strome Schwefelwasserstoffgas oder Chlorwasserstoffgas. Sie verdichtete sich zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit, von stechendem, an Essigsäure erinnernden Geruche, zersetzte sich aber schnell in den erwähnten gelben Körper und Cyanwasserstoffsäure.

Mit Basen neutralisirt giebt die Säure Rhodanmetalle (oder Sulfocyansäure-Salze). Die Rhodanide der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind löslich, die der Erzmetalle theils löslich, theils unlöslich. Die Bereitung des Rhodankaliums ist oben besprochen worden; das Ammoniumsalz lässt sich, ausser direct aus Säure und Ammoniak, auf folgendem interessanten Wege erhalten. Man sättigt 2 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0,950 specif. Gewicht mit Schwefelwasserstoffgas, giebt dazu 6 Thle. derselben Ammoniakflüssigkeit, 2 Thle. Schwefel und die durch Destillation von 6 Thln. Blutlaugensalz, 3 Thln. Schwefelsäure und 18 Thln. Wasser erhaltene wässrige Blausäure. Man digerirt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, erhitzt zum Sieden, bis das Schwefelammonium entfernt, die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Es resultiren 3 bis $3^1/_2$ Thle. Rhodanammonium, $^1/_2$ Thl. Schwefel bleibt zurück. Der Process ist leicht verständlich; das fragliche Gemisch enthält Ammoniumsupersulfuret und Cyanammonium; beim Digeriren giebt ersteres an letzteres Schwefel ab, verwandelt es in Rhodanammonium. Eine geringe Menge von Schwefelammonium reicht hin, wenn Schwefel im Ueberschuss vorhanden ist, unbegrenzte Mengen von Cyanammonium in Rhodanammonium überzuführen, weil das Schwefelammonium dann wieder Schwefel aufnimmt und abgiebt [Liebig[1]), siehe auch Seite 1154].

Die unlöslichen Rhodanmetalle, so Rhodanblei, Rhodansilber, Quecksilberrhodanür, Kupferrhodanür, werden durch Wechselzersetzung aus Rhodankalium oder Rhodanammonium und löslichen Salzen der betreffenden Metalle dargestellt.

Eisenrhodanid ist roth und löslich, daher die rothe Färbung, welche Rhodanwasserstoffsäure und Lösungen von Rhodaniden in Wasser, oder verdünnten Säuren, in Eisenchloridlösung hervorbringen und welche als Erkennungsmittel der Rhodanverbindungen dient. Die Färbung gleicht der, welche Meconsäure in Eisenchloridlösung hervorruft, und ist der ähnlich, welche Essigsäure-Salze alkalischer Basen mit Eisenchloridlösung erzeugen; sie unterscheidet sich von beiden, dass sie auf Zusatz von Salzsäure nicht sogleich heller wird.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 126.

Die Rhodanide der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle ertragen trocken, bei Ausschluss der Luft, eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; bei Luftzutritt entstehen Cyansäure-Salz und Schwefelsäure-Salz, schweflige Säure geht weg. Die Rhodanide der Erzmetalle werden in hoher Temperatur zerlegt; meistens geben sie Schwefel und Schwefelkohlenstoff aus und hinterlassen ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellan (siehe dies), welches letztere dann in noch höherer Temperatur in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt (Liebig).

Wird die Lösung eines Rhodanids, z. B. Rhodankalium, oder die Lösung der Rhodanwasserstoffsäure, mit Chlorgas behandelt, so scheidet sich ein gelber Körper aus, von dem man früher glaubte, dass er das Radical Rhodan: C_2NS_2 (Sulfocyan, CyS_2) sei, deplacirt durch das Chlor. Neuere Untersuchungen haben das Unrichtige dieser Annahme bewiesen (siehe Pseudoschwefelcyan).

Es verdient bemerkt zu werden, dass in dem Speichel eine kleine Menge eines Rhodanids enthalten ist und dass das höchst scharfe ätherische Oel, das aus dem schwarzen Senf dargestellt wird und von welchem der Geruch und die reizende Wirkung des Senfteigs (auch des Speisesenfs) herrühren, eine Verbindung von Rhodan mit dem zusammengesetzten Radicale Allyl: C_6H_5 ist, also Rhodanallyl: C_6H_5, C_2NS_2. Es kann künstlich aus Jodallyl und Rhodankalium durch Wechselzersetzung erhalten werden, giebt auch bei der Behandlung mit Natronkalk Rhodannatrium. Das Knoblauchöl ist Schwefelallyl [1]).

Selenocyanwasserstoffsäure. — Die der Rhodanwasserstoffsäure (Sulfocyanwasserstoffsäure) entsprechende Selenverbindung, für deren Constitution natürlich Alles gilt, was über die Constitution der Rhodanwasserstoffsäure gesagt wurde. Ihre Formel ist $H(C_2NSe_2)$ oder HCsey; oder, wenn man die Säure als Selenocyansäure betrachtet: C_2NHSe_2. In den Salzen, den Selenocyanmetallen oder selenocyansauren Metallen, ist der Wasserstoff durch Metall vertreten.

Wie Seite 632 angegeben ist, wird Selen, in fein zertheiltem Zustande, von kochender Cyankaliumlösung aufgenommen, indem Selenocyankalium entsteht. Man erinnere sich, dass Sulfocyankalium (Rhodankalium) sich bildet, wenn Cyankaliumlösung mit Schwefel gekocht wird (S. 1190) Wie für die Bereitung des Sulfocyankaliums kann man aber auch für die Bereitung des Selenocyankaliums Blutlaugensalz anstatt des Cyankaliums nehmen. Nach Crookes [2]) wird auf folgende Weise operirt. Man schmilzt 3 Thle. entwässertes Blutlaugensalz und 1 Thl. Selen in einer Retorte zusammen, bringt die grünlich schwarze zerfliessliche Masse in absoluten Alkohol und digerirt sie damit einige Tage. In die filtrirte Lösung, welche neben Selenocyankalium, cyansaures Kali und Cyankalium enthält, wird Kohlensäuregas geleitet, um die beiden letzten Salze zu zersetzen. Aus der vom ausgeschiedenen zweifach-kohlensaurem Kali abfiltrirten Flüssigkeit destillirt man den Alkohol, die Blausäure und die Zersetzungsproducte der Cyansäure ab. Der Rückstand, in welchem sich freies Selen befindet, wird mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung im Vacuo über

[1]) Werthheim, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 297. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 177.

Schwefelsäure verdampft. Man erhält das Selenocyankalium als eine Masse, welche aus nadelförmigen Krystallen besteht. Es ist: $Ka C_2 N Se_2$, reagirt stark alkalisch, schmilzt bei Ausschluss der Luft unzersetzt, wird bei Zutritt der Luft schon bei wenig über 100° C. zersetzt. In Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung leicht löslich.

Aus dem Selenocyankalium lassen sich durch Wechselzersetzung die unlöslichen Selenocyanmetalle, so das Selenocyansilber und Selenocyanblei bereiten. Das erstere gleicht im Aeussern dem Chlorsilber, fällt aber aus einer ammoniakalischen Silberlösung krystallinisch nieder; das letztere ist citrongelb.

Aus dem Kaliumsalze lässt sich die Selenocyanwasserstoffsäure nicht darstellen; giebt man zu der Lösung des Salzes eine der stärkeren Säuren, so scheidet sich sogleich rothes Selen aus und Cyanwasserstoffsäure tritt auf, in Folge der Zersetzung der Selenocyanwasserstoffsäure (Seite 632). Suspendirt man aber Selenocyanblei in Wasser und leitet man durch die erwärmte Flüssigkeit einen raschen Strom Schwefelwasserstoffgas, so resultirt eine Lösung der Säure, welche durch Erhitzen bis zum Siedepunkte von dem absorbirten Schwefelwasserstoffe befreit werden kann. Die Lösung reagirt sehr sauer, ist aber ausserordentlich unbeständig, lässt sich selbst nicht im Vacuo concentriren; fast alle Säuren scheiden augenblicklich Selen daraus ab. Durch Zusammenbringen der Säurelösung mit Basen oder deren Kohlensäure-Salze, werden die löslichen Sulfocyanmetalle dargestellt, so das Ammoniumsalz, Natriumsalz, Calciumsalz u. s. w.

Eine Färbung, wie sie Rhodanide in Eisenchloridlösung hervorbringen, ist durch Selenocyanide nicht zu erhalten, es scheidet sich sogleich Selen aus. Wenn man die Existenz des Halogens Rhodan annimmt, und diesem Namen den Vorzug giebt vor Sulfocyan, so wäre es rathsam dem selenhaltigen Radicale einen entsprechenden Namen zu geben.

Xanthanwasserstoffsäure; Uebersulfocyanwasserstoffsäure. Formel: $H(C_2N S_3)$ (= $H Xn$) oder $H(Cy S_3)$. — Persulfocyansäure; Formel: $C_2 N H S_3$ oder $\text{C}\!\!\!-_2 N_2 H_2 S_3$. Diese, in goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung ist von Wöhler zuerst bemerkt worden. Sie unterscheidet sich von der Rhodanwasserstoffsäure durch ein Plus von 1 Aeq. Schwefel. Die verschiedenen Ansichten, welche über die Constitution der Rhodanwasserstoffsäure ausgesprochen sind, haben sämmtlich auch Geltung für unsere Verbindung.

Die Verbindung ist stets ein Zersetzungsproduct der Rhodanwasserstoffsäure. Wöhler fand, dass die von ihm bereitete wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure (Seite 1193) sehr schnell in Cyanwasserstoffsäure und einen gelben Körper zerfällt. Er nannte den gelben Körper geschwefelte Schwefelblausäure. Später zeigte Liebig, dass bei der Zersetzung von Rhodankalium durch Chlorwasserstoffsäuregas, in einer Retorte, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelkohlenstoff auftreten und dass der Hals der Retorte mit einer rothen und gelben Substanz überzogen werde, die sich in heissem Wasser löst und aus der Lösung beim Erkalten als blassgelbes krystallinisches Pulver niederfällt. Woskresensky analysirte dieselbe und fand sie nach der Formel: $H Cy S_3 = H C_2 N S_3$ zusammengesetzt, worauf sie Liebig unter den Namen Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure beschrieb. Wöhler nannte sie dann Ueberschwefelblausäure. Am genauesten ist dieselbe

in Rücksicht auf Bereitung und Verhalten von Völkel[1]) studirt worden; er gab ihr die Formel: HS, C_2NS_2, betrachtete sie als die dem Hydrate einer nicht gekannten Cyansäure entsprechende Schwefelverbindung, welche Ansicht mit der Ansicht zusammenfällt, dass sie die Sulfosäure einer nicht gekannten Cyansäure ist (Persulfocyansäure). Berzelius gab ihr den Namen Xanthanwasserstoffsäure, nahm sie für die Wasserstoffsäure des Radicals: C_2NS_3. Die gelbe Farbe der Säure und verschiedener Verbindungen hat zu dem Namen Veranlassung gegeben.

Am bequemsten erhält man die Xanthanwasserstoffsäure durch Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Rhodankalium mit dem 6- bis 8fachen Volumen starker Salzsäure und 24stündiges Stehenlassen des Gemisches. Anfangs wird das Gemisch zu einem weissen Breie, in Folge der Ausscheidung von Chlorkalium, nach einigen Minuten färbt es sich gelb, nach etwa einer Stunde tritt Gasentwicklung ein, es entweicht Kohlensäuregas, es dunstet Cyanwasserstoffsäure ab, die Masse verliert die gelatinöse Beschaffenheit und verwandelt sich in einen Brei von gelben Nadeln, den man nur mit kaltem Wasser auszuwaschen braucht, um die reine Xanthanwasserstoffsäure zu haben.

Der Process ist leicht zu erklären; die Chlorwasserstoffsäure setzt sich mit dem Rhodankalium zu Chlorkalium und Rhodanwasserstoffsäure um; die letztere zerfällt aber sehr bald in Cyanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure. 3 Aeq. Rhodanwasserstoffsäure enthalten die Elemente von 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. Xanthanwasserstoffsäure:

$$3\,(C_2NHS_2) \text{ geben: } HC_2N \text{ und } 2\,(C_2NHS_3).$$

Je verdünnter die Lösung des Rhodankaliums, desto langsamer findet die Bildung der Xanthanwasserstoffsäure, die fragliche Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure statt, je kälter desto grösser die Ausbeute. Bei höherer Temperatur treten andere Zersetzungsproducte theils der Rhodanwasserstoffsäure, theils der Cyanwasserstoffsäure auf, so Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Ammoniak.

Die Xanthanwasserstoffsäure ist geruchlos und geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem löslich, aber nicht reichlich, mehr löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer und aus der siedenden krystallisirt beim Erkalten die Säure in prächtigen gelben Nadeln.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Xanthanwasserstoffsäure schon in der Kälte auf; Wasser scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab; beim Kochen mit Schwefelsäure findet Entwicklung von schwefliger Säure statt.

Concentrirte Salzsäure, welche in der Kälte wenig, beim Sieden mehr lösend auf die Säure wirkt, verändert dieselbe nur wenig; nur ein kleiner Theil zersetzt sich, unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Ammoniak: $H(C_2NS_3)$ und $4\,HO$ geben: $2\,CO_2$ und H_3N und $2\,HS$ und S. Salpetersäure veranlasst in der Wärme die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak.

Von wasserfreiem Chlor erleidet die Xanthanwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei gelindem Erwärmen aber

[1]) Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 135; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 74.

wird sie, unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorcyan und Chlorwasserstoffsäure, in einen braunrothen in Wasser unlöslichen Körper verwandelt. Leitet man in die wässrige Lösung der Säure Chlorgas, so scheidet sich ein gelber Körper aus, der durch Ueberschuss von Chlor verschwindet, indem Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen.

Die Säure ist nicht flüchtig. Ihre Zersetzung beginnt bei 140° C. unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, die sich im Retortenhalse ansetzt, aber sehr bald wieder in Xanthanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure zerfällt. Ueber 200° C. treten ausser diesen Zersetzungsproducten noch Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf, bei noch höherer Temperatur entweicht Ammoniak und es bleibt Mellan (unreines) als grauer Körper zurück, der endlich bei Glühhitze in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt (Liebig). Völkel hat durch Zersetzung der Xanthanwasserstoffsäure in höherer Temperatur eine ganze Reihe neuer Körper erzielt, hinsichtlich welcher ich auf die Abhandlung verweisen kann [1]).

Der Wasserstoff der Säure ist durch Metalle vertretbar und es entstehen so Xanthanmetalle (persulfocyansaure Metalle). Die Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen schön gelben Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd ebenfalls einen gelben Niederschlag, der aber leicht, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt wird; Quecksilberchlorid erzeugt darin einen gelblichweissen, schwefelsaures Kupferoxyd einen gelben, Zinnchlorür einen gelben, Platinchlorid einen braungelben Niederschlag.

Ganz eigenthümliche Erscheinungen zeigen sich beim Zusammentreffen der Xanthanwasserstoffsäure mit den Lösungen der alkalischen Basen. Ammoniakgas wird von der Säure begierig aufgenommen, indem Xanthan-Ammonium sich bildet, welches von kaltem Wasser ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden, aufgelöst wird; erwärmt man aber diese Lösung nur gelinde, so wird Ammoniak frei, es findet eine Ausscheidung von Schwefel statt und die Lösung färbt sich gelb. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Zusammenbringen von Xanthanwasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, nur dass sich im letzteren Falle der Schwefel im Ueberschusse der Kalilauge löst. Keineswegs wird unter diesen Umständen die Xanthanwasserstoffsäure vollständig zersetzt; die Menge des Schwefels, welche sich ausscheidet, beträgt nur ungefähr 5 Procent vom Gewichte der Säure und wenn man die von dem Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Säure versetzt, so scheidet sich bald die unzersetzte Xanthanwasserstoffsäure wieder ab. Es liegt nun sehr nahe, zu glauben, dass das durch Ausscheidung von Schwefel aus einem Theile der Xanthanwasserstoffsäure entstandene Product Rhodanwasserstoffsäure sei, dies ist aber nach Völkel nicht der Fall. Die gelbe ammoniakalische Flüssigkeit z. B. enthält keine Spur von Rhodanammonium, was, nach dem Ansäuern derselben, durch Eisenchlorid leicht zu ermitteln steht, und auch wenn man durch eine sehr verdünnte Säure die unzersetzte Xanthanwasserstoffsäure gefällt hat, lässt sich in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur einer Rhodanverbindung nachweisen. Erhitzt man aber diese Flüssigkeit (oder fällt man die Xanthanwasserstoffsäure durch concentrirte Säure), so entsteht Rhodanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure scheidet sich

1) Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 149.

aus. Dies scheint anzudeuten, dass in der Flüssigkeit eine Verbindung enthalten ist, deren Schwefelgehalt zwischen dem der Xanthanwasserstoffsäure und der Rhodanwasserstoffsäure liegt und welche beim Erwärmen der Flüssigkeit in erstere und letztere zerfällt. Die Entstehung dieser Verbindung und das nachherige Zerfallen derselben findet, nach Völkel, wahrscheinlich auf folgende Weise statt: 2 Aeq. Xanthanwasserstoffsäure: $C_4N_2H_2S_6$ geben 1 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. der Verbindung: $C_4N_2H_2S_5$, und die letztere zerfällt dann wieder in 1 Aeq. Rhodanwasserstoffsäure und 1 Aeq. Xanthanwasserstoffsäure, in C_2NHS_2 und C_2NHS_3.

Pseudoschwefelcyan; sogenanntes Schwefelcyan. — Unter diesem Namen geht der gelbe Körper, welcher sich ausscheidet, wenn in eine concentrirte Lösung von Rhodankalium, die man kalt erhält, Chlorgas geleitet wird. Er wurde zuerst von Liebig[1]) bemerkt und analysirt. Die Analyse führte zu dem Resultate, dass darin Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse wie im Cyan vorkommen ($C_2 : N$) und Schwefel in dem Verhältnisse wie im Rhodan ($C_2N : S_2$). Er wurde deshalb in der That für das Radical Rhodan: C_2NS_2, Schwefelcyan, Sulfocyan: CyS_2 gehalten, deplacirt durch Chlor aus der Verbindung mit Kalium. Später fand Parnell[2]) in demselben Wasserstoff und Sauerstoff (diesen aus dem Verluste) neben den Elementen des Cyans und Schwefel; er schlug die Formel: $C_{12}N_6S_{12}H_3O$ vor, welche etwa 1 Procent Wasserstoff und 3 Procent Sauerstoff fordert. Völkel[3]) bestätigte im Allgemeinen Parnell's Resultate, empfahl aber die Formel: $C_8N_4S_8H_2O$. Jamieson[4]) fand mehr Wasserstoff und Sauerstoff, von ersterem 1,5 Proc., von letzterem 6 Proc., gab die Formel: $C_4N_2S_4H_2O$. Laurent und Gerhardt[5]) erhielten den Körper frei von Sauerstoff, berechneten aus den Resultaten ihrer Analyse die Formel: $C_6N_3S_6H$, und auch Völkel[6]) fand, dass der von ihm früher und der von Jamieson analysirte Körper, den Sauerstoffgehalt durch Aufnahme von Wasser erhalten habe, er gab aber dem von ihm analysirten sauerstofffreien Präparate die Formel: $C_4N_2S_4H$, welche sich von Jamiesons Formel durch ein Minus von HO unterscheidet und welche die Bestandtheile von 1 Aeq. Rhodan und 1 Aeq. Rhodanwasserstoffsäure umfasst. Diejenigen, welche die Formel von Laurent und Gerhardt gelten lassen, machen darauf aufmerksam, dass nach dieser der Körper als Persulfocyansäure (Xanthanwasserstoffsäure) betrachtet werden könne, in welchen H durch Cy vertreten sei.

Die Darstellung des Pseudoschwefelcyans ist schon oben angedeutet. Man leitet in eine concentrirte Lösung von Rhodankalium Chlorgas, indem man die Lösung durch kaltes Wasser fortwährend abkühlt. Neben dem Pseudoschwefelcyan entstehen dabei Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure, aber keine Spur von Kohlensäure und Ammoniumsalz wird gebildet. Beim Eindampfen der vom Pseudoschwefelcyan abfiltrirten Flüssigkeit entweicht viel Salzsäure und es bleiben schwefelsaures Kali und Chlorkalium zurück.

Wird die Lösung des Rhodankaliums nicht gekühlt, so erhöht sich beim Einleiten des Chlorgases die Temperatur bis zum Sieden, es ent-

[1]) Pogg. Ann. Bd. XV, S. 548; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 1. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 198. — [3]) Ebend. Bd. XLIII, S. 87. — [4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, S. 339. — [5]) Ann. de chim. et de phys. T. XIX, p. 98. — [6]) Ebend. Bd. LXXXIX, S. 125.

weicht Rhodanwasserstoffsäure, es entwickelt sich Kohlensäure und in die Flüssigkeit kommt ein Ammoniumsalz. Der sich dabei ausscheidende gelbe Körper hat eine hellere Farbe und eine andere Zusammensetzung (Völkel).

In verdünnten Lösungen von Rhodankalium entsteht beim Einleiten von Chlorgas kein Pseudoschwefelcyan; es findet vollständige Oxydation der oxydirbaren Elemente statt, aller Schwefel z. B. wird in Schwefelsäure verwandelt.

Das Pseudoschwefelcyan ist orangegelb, pulvrig, nicht krystallinisch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, aus der Lösung unverändert durch Wasser abgeschieden, was man zu seiner Reindarstellung benutzt hat.

Beim Erhitzen giebt das Pseudoschwefelcyan Schwefel und Schwefelkohlenstoff aus, neben etwas Rhodanwasserstoffsäure und Wasser, und es hinterbleibt ein schwefelfreier Rückstand, der in starker Glühhitze in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt. Dieser Rückstand ist von Liebig[1]) Mellon genannt worden, und als Material zu diesem hat das Pseudoschwefelcyan vorzugsweise Interesse.

Ammoniakflüssigkeit löst das Pseudoschwefelcyan in der Kälte zum grössten Theile, beim Erwärmen bis auf einen kleinen Rückstand. Aus dieser Lösung fällen Säuren einen hellgelben Niederschlag. Verdünnte Kalilauge wirkt kalt wenig lösend, in der Wärme entsteht leicht eine intensiv rothe Lösung. Verreibt man es mit concentrirter Kalilauge und setzt man dann Wasser zu, so löst es sich sehr leicht. Säuren scheiden es aus dieser Lösung unverändert, so dass es hiernach als Säure erscheint. Wie sich die Lösung beim Erhitzen verhält, davon unten.

Im Allgemeinen wie Chlor, wirkt auch Salpetersäure auf Rhodankaliumlösung. Erwärmt man eine Lösung des Salzes mit Salpetersäure, so tritt heftige Reaction ein; unter Entwicklung von viel Kohlensäuregas und Stickstoffoxydgas, scheidet sich ein gelber Körper aus und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure und Ammoniumsalz (Liebig, Völkel). Der gelbe Körper gleicht dem Pseudoschwefelcyan, ist aber heller. Völkel[2]) hat ihn analysirt, zur Zeit, wo er noch glaubte, dass das Pseudoschwefelcyan Sauerstoff enthalte; er fand ein anderes Verhältniss des Kohlenstoffs zum Schwefel, als in diesem.

Die Einwirkung von Kalilauge auf Pseudoschwefelcyan ist von Parnell[3]) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht worden. Digerirt man 3 Thle. Pseudoschwefelcyan mit ungefähr 4 Thln. Kalihydrat und 20 bis 25 Thln. Wasser, oder 1 Thl. Pseudoschwefelcyan mit 27 bis 28 Theilen Kalilauge von 1,06 specif. Gewicht, drei Stunden lang bei 48° C. und erhitzt man zuletzt eine halbe Stunde lang zum Sieden, so entsteht eine Lösung, aus welcher sich beim Erkalten eine geringe Menge einer schwarzen Substanz ausscheidet. Giebt man zu dem Filtrate verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich entweder ein schön citrongelber, oder aber ein dunkler Niederschlag aus, der ein Gemenge ist von einem citrongelben und einem dunkelbraunen, paracyanähnlichen Körper. Ausgewaschen und mit heissem Alkohol behandelt giebt der Niederschlag

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 339. — [2]) Ebend. Bd. XLIII, S. 95. — [3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 203.

den citrongelben Körper an diesen ab und aus der Lösung wird er, durch Verdampfen, als gelbes krystallinisches Pulver erhalten.

Der gelbe Körper schmeckt stark bitter und scharf, verdickt den Speichel und der Staub davon erregt Niesen. Er bedarf mehr als 1000 Theile kaltes Wasser um gelöst zu werden; kochendes Wasser löst 2,4 Proc., kalter Alkohol 4 Proc., kochender etwa 14 Procent. Die Lösungen röthen Lackmus nach einiger Zeit. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn, Wasser fällt ihn aus der Lösung.

In einer Röhre erhitzt giebt er Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und es bleibt eine braune Substanz zurück. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel, die braune Substanz bleibt anfangs ebenfalls zurück, verschwindet aber in hoher Temperatur vollständig.

Alkalilösungen lösen den Körper mit gelber Farbe, die Lösungen, verdampft, hinterlassen gelben Rückstand. Lösungen von kohlensauren Alkalien mit dem Körper gekocht, geben Kohlensäure aus und werden gelb. Die wässrige Lösung des Körpers bringt in Lösungen verschiedener Metallsalze Niederschläge hervor.

Nach vorstehendem Verhalten und der Art und Weise der Entstehung, nimmt Parnell den Körper für eine Wasserstoffsäure, die er Thiocyanwasserstoffsäure nennt. Dem Radicale (Thiocyan) giebt er die Formel: $C_{10}N_5S_{12}$ oder Cy_5S_{12}; es soll vierwerthig sein, die Säure soll der Formel: $H_4(C_{10}N_5S_{12})$ entsprechen; auf angegebene Weise erhalten, sollen noch 2 aq. darin vorkommen. Ich will bemerken, dass weder Gundlach und Bengiesser, noch Völkel ein so constantes Präparat erhalten konnten, wie es Parnell erhielt.

Das Product der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Pseudoschwefelcyan ist von Jamieson[1]) untersucht worden. Schon Liebig fand, dass das Pseudoschwefelcyan von Kaliumsulfhydratlösung leicht aufgenommen werde und dass Säuren aus der entstandenen Lösung einen gelblich weissen schleimigen Niederschlag fällen. Jamieson erkannte diesen Niederschlag als eine aus Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff bestehende Säure; er nannte sie Schwefelmellanwasserstoffsäure.

Zur Darstellung derselben trägt man in eine ziemlich concentrirte siedende Lösung von Kaliumsulfhydrat Pseudoschwefelcyan bis zur Sättigung. Es löst sich auf, bis auf eine geringe Menge eines braunen Körpers. Man hält die filtrirte Lösung, in welcher eine grosse Menge Rhodankalium vorkommt, 10 bis 12 Stunden im Sieden, lässt sie dann erkalten und neutralisirt sie mit Essigsäure. Der entstandene Niederschlag ist ein Gemenge der Säure mit Schwefel; man wäscht ihn gut aus und behandelt ihn mit Ammoniakflüssigkeit in der Kälte, welche die Säure löst und den Schwefel fast vollständig zurücklässt. Die filtrirte Lösung wird warm stehen gelassen, bis jede Spur von Schwefelammonium verschwunden ist, worauf sie mit aschenfreier Thierkohle so lange gekocht wird, bis auf Zusatz einer Mineralsäure ein schneeweisser Niederschlag entsteht. Dieser ist die reine Säure.

Die Säure ist in kaltem Wasser kaum löslich und selbst in sieden-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 341.

dem nur in geringer Menge; sie scheidet sich beim Erkalten der siedenden Lösung in sehr kleinen weissen nadelförmigen Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls fast unlöslich. Sie besitzt keinen Geschmack, röthet aber Lackmuspapier. Beim Erhitzen giebt sie Schwefelwasserstoffgas und es bleibt Mellan. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt entsteht wässrige Cyanursäure und es entweicht Schwefelwasserstoff.

Die Analyse der Säure führte zu der Formel: $C_6N_4S_4H_4$. In der Säure ist 1 Aeq. Wasserstoff vertretbar durch 1 Aeq. Metall, so dass also die Formel zu schreiben ist: $H(C_6N_4S_4H_3)$.

Das Kaliumsalz und Natriumsalz werden durch Eintragen der Säure in erwärmte Kalilauge und Natronlauge und Erkaltenlassen der Lösung krystallisirt erhalten. Das Kaliumsalz ist $C_6N_4S_4H_3Ka + 3$ aq., das ist $Ka\ (C_6N_4S_4H_3) + 3$ aq. Das Natriumsalz ist analog zusammengesetzt. Die Salze der alkalischen Erden lassen sich durch Kochen der Säure mit den Kohlensäure-Salzen der alkalischen Erden darstellen. Sie sind ebenfalls krystallisirbar. Löst man die Säure in Ammoniakflüssigkeit und giebt man zu der Lösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen voluminösen Niederschlag des Silbersalzes: $Ag(C_6N_4S_4H_3)$.

Betrachtet man die Säure nicht als eine Wasserstoffsäure, nicht als die Verbindung eines Radicals mit Wasserstoff, so erhält sie den Namen Schwefelmellansäure und Sulfomellansäure. Substituirt man in der Formel: $C_6N_4H_4O_4$, das ist in der Formel für den weissen, kreideartigen Körper, welchen Liebig und Wöhler[1]) als Zersetzungsproduct des Harnstoffs durch Erhitzen, neben Cyanursäure erhielten und welchem von Henneberg der Name Melanurensäure gegeben wurde, dem Sauerstoff Schwefel, so hat man die Formel für unsere Säure; sie kann deshalb Sulfomelanurensäure genannt werden.

Verbindung mit Phosphor.

Die dem Phosphorsuperchlorüre, dem Phosphorterchloride: PCl_3 entsprechende Verbindung des Cyans mit Phosphor ist gekannt.

Phosphortercyanid; Dreifach Cyanphosphor. — Formel: PCy_3. — Einer Angabe Cenedella's, dass das Cyanid durch Erhitzen von Quecksilbercyanid mit Phosphor als weisses Sublimat erhalten werde, hat man keinen Glauben geschenkt, wenigstens hat kein anderer Chemiker Cenedella's Versuch wiederholt. Das Cyanid ist jetzt aber von Hübner und Wehrhane[2]) durch Wechselzersetzung von Cyansilber und Phosphorterchlorid dargestellt worden. Man erhitzt in einer zugeschmolzenen Röhre bei 120 bis 140° C., mehrere Stunden lang, vollständig getrocknetes Cyansilber, mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Phosphorterchlorid, das mit wasserfreiem Chloroform stark verdünnt ist. Nachdem die Röhre geöffnet worden, dunstet man das Chloroform ab und bringt man den

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 371. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVIII, S. 254.

Röhreninhalt in eine kleine tubulirte Retorte. Man erhitzt nun dieselbe, den Hals etwas aufrecht gerichtet, und bis an den Tubulus in einem Oelbade liegend, auf 160 bis 190° C., während ein Strom trocknen Kohlensäuregases durchgeleitet wird. Das Phosphortercyanid sublimirt, setzt sich in zolllangen, glänzenden, weissen Nadeln, oder in sechsflächigen Tafeln an.

Die Krystalle schmelzen und verflüchtigen sich, bei Ausschluss der Luft, bei ohngefähr 190° C., entzünden sich an der Luft, wenn sie nur mässig erwärmt werden und verbrennen mit hellem Lichte. Mit Wasser, wässrigen Alkalien und Säuren zersetzen sie sich so heftig wie die Chloride des Phosphors; es entstehen Blausäure und phosphorige Säure.

Nitroprusside, Nitroferridcyanide[1]).

L. Gmelin machte die Beobachtung, dass die kaffeebraune Flüssigkeit, welche bei der Behandlung des Blutlaugensalzes mit Salpetersäure resultirt, auf Zusatz von alkalischen Sulfureten (Schwefelkalium u. s. w.) eine prächtige purpurne oder blaue Färbung annimmt. Durch diese interessante Reaction wurde Playfair[2]) veranlasst, sich mit der Sache zu beschäftigen und er fand, dass die Färbung von einer eigenthümlichen Classe von Verbindungen herrühre, welche er Nitroprussidverbindungen nannte. Das Nitroprussid ist nach ihm ein zusammengesetztes Radical, das mit Metallen Salze, mit Wasserstoff eine Säure bildet, also ein Halogen, und enthält die Elemente des Cyans, neben Eisen, Stickstoff und Sauerstoff.

Da die Natriumverbindung, das Nitroprussidnatrium, sehr gut krystallisirt, so wird in der Regel auf dieses hingearbeitet. Wild[3]) giebt folgende Vorschrift, welche sich auf die Löslichkeit des Salzes in Weingeist, die geringe Löslichkeit des salpetersauren Natrons und Kalis in Weingeist gründet. 8 Thle. fein zerriebenes Blutlaugensalz werden mit 12 Thln. Wasser übergossen und 15 Thle. Salpetersäure von 1,24 specif. Gewicht zugefügt. Nachdem sich das Salz, beim Umschütteln, gelöst hat, erwärmt man gelinde und zwar so lange, bis die Reaction beendet ist, das heisst, bis ein Tropfen der braunen Flüssigkeit in einer Eisenvitriollösung nicht mehr einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt, sondern eine dunkelgrüne oder bläuliche Fällung veranlasst, als Beweis, dass das anfangs aus dem gelben Blutlaugensalze entstandene rothe Blutlaugensalz völlig zersetzt ist. Dabei entwickeln sich Cyan, Cyanwasserstoff, Kohlensäure, Stickstoffgas. In der Flüssigkeit ist jetzt, neben Salpetersäure-Salz von Kali und Eisenoxyd, Nitroprussidkalium enthalten, ein Salz, welches nicht gut krystallisirt. Nach 1 bis 2 Tagen neutralisirt man die rothe Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und kocht sie auf; das Eisensalz wird dadurch zersetzt. Der erkalteten Flüssigkeit mischt man das gleiche oder doppelte Volumen Weingeist zu, lässt sie 1 bis 2 Tage stehen, filtrirt sie

[1]) Ich will dahingestellt sein lassen, ob dies Capitel nicht zweckmässiger auf Seite 1142 oder Seite 1161 gekommen wäre. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 317. — [3]) Archiv für Pharmacie Bd. LXXXI, S. 21.

von dem ausgeschiedenen salpetersauren Kali und Natron, und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. Schafarik[1]) lässt vor dem Vermischen mit Weingeist die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eindampfen, sie dann mit dem 3- bis 4fachen Volumen 80procentigen Weingeistes mischen.

Wenn man der Flüssigkeit, nachdem sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt ist, um das Eisenoxydsalz zu zersetzen, und nachdem man sie von dem Eisenoxydhydrate abfiltrirt hat, eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zugiebt, so entsteht ein grüner Niederschlag, welcher Nitroprussidkupfer ist. Auf diese Weise ist eine reine Nitroprussidverbindung zu erhalten, aus welcher mit Leichtigkeit lösliche Nitroprusside dargestellt werden können. Digerirt man z. B. das gut ausgewaschene Nitroprussidkupfer mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali oder von Alkalihydrat, so resultirt eine Lösung von Nitroprussidmetall. Besonders bei Anwendung von ätzendem Alkali hat man einen Ueberschuss desselben sorgfältigst zu vermeiden, weil dieser Veranlassung giebt zur Entstehung von Blutlaugensalz; man lässt daher zweckmässig etwas der Kupferverbindung unzersetzt. Auch das Bariumsalz, Calciumsalz können so erhalten werden.

Das Natriumsalz krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser, in prächtig rubinrothen rhombischen Krystallen, die luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Auch die übrigen löslichen Salze sind roth, aber schwieriger krystallisirt zu erhalten. Manche derselben zersetzen sich allmälig. Durch Wechselzersetzung werden die unlöslichen Salze erhalten; Zinksalze werden durch Lösungen der Salze helllachsfarben gefällt, Kobaltsalze fleischfarben, Silbersalze fleischfarben oder röthlich gelb.

Die interessanteste Reaction der löslichen Nitroprusside ist die schon oben erwähnte mit alkalischen Sulfureten. Sie färben deren Lösungen prächtig purpurn und werden deshalb als höchst empfindliches Reagens auf diese benutzt. Die Färbung ist höchst unbeständig. Ich will ausdrücklich bemerken, dass Schwefelwasserstoff die Reaction nicht giebt, sogleich aber auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak.

Nach Playfair[2]) lässt sich die färbende Verbindung auf folgende Weise erhalten. Man vermischt eine concentrirte Lösung von Nitroprussidnatrium mit dem 5- bis 6fachen Volumen Alkohol und giebt dann eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium hinzu. Es scheiden sich ölige Tropfen aus, die man mit Alkohol abwäscht und im Vacuo möglichst rasch trocknet. Es bleibt eine blaue Masse, oder ein schmutzig grünes Pulver, die sich im Wasser mit Purpurfarbe lösen.

Von Alkalien werden die löslichen Nitroprusside sofort zerlegt, es scheidet sich Eisenoxydhydrat aus, es entsteht Ferrocyanmetall, Salpetrigsäure-Salz und Stickstoff entweicht.

Zerlegt man Nitroprussidsilber vorsichtig durch verdünnte Salzsäure, oder beseitigt man aus der Lösung von Nitroprussidbarium das Barium vorsichtig durch Schwefelsäure, so resultirt eine dunkelrothe, starke saure

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XC, S. 19. — [2]) Playfair a. a. O.; Kyd, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 340; Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. LXXXVII, S. 107; Overbeck, Ebend. S. 110.

Flüssigkeit, welche die Wasserstoffverbindung, die **Nitroprussidwasserstoffsäure**, enthält. Durch Verdampfen im Vacuo lassen sich aus der Lösung dunkelrothe zerfliessliche Krystalle gewinnen, aber wegen der Leichtzersetzbarkeit der Verbindung sind sie nicht rein.

Leitet man, nach Playfair, in eine erwärmte Lösung von Wasserstoffeisencyanür (Ferrocyanwasserstoffsäure) Stickstoffoxydgas, so entsteht zuerst eine Lösung von Wasserstoffeisencyanid (Ferridcyanwasserstoffsäure): $4(2HO,FeCy)$ und NO_2 geben: $2(3HCy, Fe_2Cy_3)$ und $2HO$ und N, schliesslich aber enthält die Lösung Nitroprussidwasserstoffsäure, giebt sie nämlich mit Eisenoxydulsalzen nicht mehr Berlinerblau. Auf eine mit Salzsäure angesäuerte, warme Lösung von Blutlaugensalz soll Stickstoffoxydgas in gleicher Weise wirken. Hadow[1]) stellt in Abrede, dass auf diese Weise Nitroprussidwasserstoffsäure sich bilde, er erhielt dieselbe aber, wenn salpetrige Dämpfe anstatt Stickstoffoxydgas angewandt wurden.

Es war üblich, dem Radicale der Nitroprusside, nach Gerhardt, die Formel: $C_{10}N_5(NO_2)Fe_2$ zu geben, die es als Ferridcyan erscheinen lässt, in welchem 1 Aeq. Cyan durch 1 Aeq. Stickstoffoxyd vertreten ist. — Nach Hadow kommt ihm die Formel: $C_{10}N_5(NO_3)Fe_2$ zu, enthält es also nicht NO_2, sondern NO_3. Das Natriumsalz ist: $C_{10}N_5(NO_3)Fe_2Na_2 + 4$ aq. oder: $Na_2(C_{10}N_5(NO_3)Fe_2 + 4$ aq. oder: $Na_2(Fe_2Cy_5NO_3) + 4$ aq. Das Radical, Nitroprussian, Nitroferridcyan ist, wie man sieht, zweiwerthig.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLI, S. 128.

Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid.

Von Liebig entdeckte, auch von Knapp untersuchte Verbindungen[1]; das Melam und Melamin, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, das Ammelin und Ammelid, aus diesen Elementen und Sauerstoff bestehend. Den Ausgangspunkt bildet das Melam, das aus Rhodanammonium erhalten wird; die anderen entstehen aus den vorhergehenden bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien, unter Eintreten von Wasser, resp. zugleich Austreten von Ammoniak. Alle haben das gemeinschaftlich, dass sie als schliessliche Producte der Einwirkung von Säuren und Alkalien Cyanursäure geben, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak oder Ammoniumverbindungen.

Melam. — Formel: $C_{12}N_{11}H_9$. — Zersetzungsproduct des Rhodanammoniums.

Wird Rhodanammonium (Seite 1193) in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es bei 145° C. und bei 160° C. fängt es an sich zu zersetzen, es entweichen Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, welche zum Theil Verbindungen mit einander geben, und der feste, schwefelfreie Rückstand ist wesentlich Melam. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen: 8 Aeq. Rhodanammonium: $8(H_4N, C_2NS_2) = C_{16}H_{32}N_{16}S_{16}$ geben:

4 Aeq.	Schwefelkohlenstoff	C_4		S_8
5 „	Ammoniak		$H_{15}N_5$	
8 „	Schwefelwasserstoff		H_8	S_8
1 „	Melam	C_{12}	H_9N_{11}	
		C_{16}	$H_{32}N_{16}$	S_{16}

Anstatt des Rhodanammoniums wird zweckmässig ein inniges Gemisch aus 1 Thl. Rhodankalium und 2 Thln. Salmiak angewandt. In diesem entstehen durch Wechselzersetzung Rhodanammonium und Chlorkalium, aber er ist Salmiak überschüssig, welcher, während des Erhitzens verdampfend, die Temperatur mässigt, was sehr erwünscht, da das Melam in höherer Temperatur Zersetzung erleidet. Der Rückstand enthält, neben den lös-

[1]) Liebig. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 10; Knapp, Ebend. Bd. XXI, S. 242; Liebig, Ebend. Bd. LIII, S 330; ferner Bd. LVIII, S. 248 (gegen Gerhardt und Laurent), auch Ebend. Bd. XCV, S. 281.

lichen Salzen, salzsäurehaltiges Melam (nach Liebig eine Verbindung); beim Behandeln desselben mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Kali bleibt Melam zurück.

Das Melam ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Von siedender Kalilauge wird es gelöst, beim Erkalten scheidet es sich aus der Lösung als weisses, schweres, körniges Pulver aus. Dies ist der übliche Weg, um ein ganz reines Präparat zu erhalten. Man muss dabei aber berücksichtigen, dass durch fortgesetzte Einwirkung der Alkalilauge Umwandlung des Melams in Melamin und Ammelin stattfindet (siehe diese); die Operation muss also rasch ausgeführt werden.

Stark erhitzt giebt das Melam Ammoniak aus und es bleibt Liebig's rohes Mellan zurück. Mit Kalium schmilzt es zu Mellankalium zusammen; mit Kalihydrat zu cyansaurem Kali, unter Entwicklung von Ammoniak.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es, wie durch Alkalien, in Melamin und Ammelin verwandelt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, die Lösung enthält Ammelid; wird dieselbe verdünnt und anhaltend gekocht, so resultirt Cyanursäure und Ammonsalz (Seite 1175). Mit höchst concentrirter Salpetersäure erhitzt liefert es ebenfalls Cyanursäure und Ammonsalz. Die Bildung von Cyanursäure und Ammoniak erfolgt nach der Gleichung: $C_{12}N_{11}H_9 + 12\ HO = 2\,(C_6N_3H_3O_6) + 5\,H_3N$.

Ich will bemerken, dass auch Völkel die Zersetzung des Rhodanammoniums in höheren Temperaturen studirt hat und zwar bei constanten Temperaturen. Nach ihm werden bei Temperaturen bis 300° C. als Rückstand schwefelhaltige Producte erhalten, über dieser Temperatur dann ein schwefelfreies Product, das er Polièn nannte. Man redet nicht mehr von diesen schwefelhaltigen Producten, ob mit Recht, muss ich dahin gestellt sein lassen [1]).

Melamin. — Formel: $C_6N_6H_6$. — Zersetzungsproduct des Melams durch Alkalien und verdünnte Säuren.

Rohes Melam wird mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 20 Thln. Wasser so lange gekocht bis Alles gelöst ist und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist; dann dampft man in gelinder Wärme ein bis sich glänzende Krystallblättchen zeigen. Diese sind Melamin; man lässt erkalten und reinigt das Product durch Umkrystallisiren. Das Melam zerfällt bei der angegebenen Behandlung, unter Zutritt von Wasser, in Melamin und Ammelin, welches letztere gelöst bleibt.

$$C_{12}N_{11}H_9 \text{ und } 2\,HO \text{ geben: } C_6N_6H_6 \text{ und } C_6N_5H_5O_2.$$

Das Melamin bildet ziemlich grosse, farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, luftbeständige Octaëder mit rhombischer Basis, welche wasserfrei sind. Es schmilzt in der Wärme, sublimirt zum grössten Theil unverändert, ein kleiner Theil zersetzt sich in Mellan und Ammoniak. Von kaltem Wasser wird es wenig, von kochendem ziemlich reichlich aufgelöst; es ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Auflösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und schmeckt bitterlich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es in der Wärme

[1]) Völkel, Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 352; Liebig, Kritik der Arbeit: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 330.

in Ammoniak und Ammelin oder Ammelid (siehe diese). Mit Kalihydrat geschmolzen, treten die Elemente von 3 Aeq. Wasser zu seinen Bestandtheilen, es entweichen 3 Aeq. Ammoniak und es bleiben 3 Aeq. cyansaures Kali.

Gegen Säuren verhält sich das Melamin wie Ammoniak. Es geht mit Wasserstoffsäuren unmittelbar Verbindungen ein; die Salzsäureverbindung ist z. B. $C_6N_6H_6 + HCl$ (siehe bei Ammelin). Mit Sauerstoffsäuren giebt es nur Salze unter Zutritt von 1 Aeq. Wasser.

Ausser auf oben beschriebene Weise wird das Melamin noch als Umsetzungsproduct aus Cyanamid erhalten (Seite 1164); danach erscheint es als Cyanuramid: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6N_3}\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$ (Tricyantriamid). Wahrscheinlich ist auch Völkels Polién identisch mit Melamin.

Ammelin. — Formel: $C_6N_5H_5O_2$. — Zersetzungsproduct des Melams und Melamins durch Säuren und Alkalien.

Löst man Melam in kochender verdünnter Salsäure, so schiessen beim Abdampfen der Lösung Krystalle von salzsaurem Ammelin und Melamin an, aus deren siedender Lösung durch Ammoniakflüssigkeit Ammelin gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt, verdampft, salzsaures Melamin ($C_{12}N_{11}H_9 + 2\ HO = C_6N_5H_5O_2 + C_6N_6H_6$).

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich nach der Zersetzung des Melams durch Kalilauge, das Melamin abgeschieden hat (siehe Melamin) enthält das Ammelin in Kali gelöst. Neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure, so wird das Ammelin vollständig gefällt. Der gelatinöse weisse Niederschlag wird ausgewaschen, feucht in verdünnte Salpetersäure getragen, so lange sich davon löst; die Lösung verdampft, giebt Krystalle von salpetersaurem Ammelin. Aus einer Lösung derselben in salpetersäurehaltigem Wasser, fällt kohlensaures Ammon reines Ammelin.

Das Ammelin tritt als weisser Niederschlag auf, der aus sehr feinen, seideglänzenden Nadeln besteht. Für sich erhitzt giebt es ein krystallinisches Sublimat und Ammoniak und hinterlässt rohes Mellan. Es wird weder von Wasser, noch von Weingeist und Aether gelöst. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es cyansaures Kali und Ammoniak ($C_6N_5H_5O_2 + HO = 3\,C_2NO + 2\,H_3N$). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, zerlegt es sich, unter Hinzutreten von Wasser, in Ammelid und Ammoniak.

Wie sich aus Vorstehendem ergiebt, geht das Ammelin mit Säuren Verbindungen ein. Die Salze mit Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aeq. Wasser, als Constitutionswasser, das Salpetersäure-Salz, was gut krystallisirt, ist z. B. $C_6N_5H_3O_2 + NO_5 + HO$. Die Lösung dieses Salzes giebt in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, der auf 1 Aeq. Salpetersäure 1 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Ammelin enthält. Aehnliche Niederschläge entstehen in anderen Metallsalz-Lösungen.

Ammelid. — Formel: $C_{12}N_9H_9O_6$. — Zersetzungsproduct des Melams, Melamins, Ammelins durch concentrirte Säuren. Werden die genannten Verbindungen in concentrirter Schwefelsäure gelöst und vermischt man die Lösung mit Weingeist, so fällt Ammelid nieder. Durch Waschen mit Wasser, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit kohlensaurem Ammon

ist es rein zu erhalten. Die Entstehung erklärt sich leicht, wenn man, nach Früherem, berücksichtigt, dass Melam durch Säuren in Melamin und Ammelin verwandelt wird, dass Melamin durch Säuren ebenfalls zu Ammelin werden kann ($C_6N_6H_6 + 2HO = C_6N_5H_5O_2 + H_3N$), und dass sich Ammelin in ähnlicher Weise in Ammelid überführen lässt ($C_6N_5H_5O_2$) $+ 2HO = C_{12}N_9H_9O_6 + H_3N$).

Das Ammelid ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Es giebt beim Erhitzen Cyansäurehydrat und ein krystallinisches Sublimat, mit Hinterlassung eines gelben Rückstandes, der schliesslich in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht cyansaures Kali.

Von Alkalilaugen wird es gelöst, anhaltend damit gekocht entsteht cyanursaures Kali unter Entweichen von Ammoniak. In gleicher Weise wirken Säuren, sie lösen es und bei anhaltendem Kochen entstehen Cyanursäure und Ammonsalz: ($C_{12}N_9H_9O_6$ und $6HO = 2(C_6N_3H_3O_6) + 3H_3N$). Es braucht wohl kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass auch das Endresultat der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Ammelin, Melamin und Melam Cyanursäure sein muss.

Gerhardt hält das Ammelid für identisch mit Melanurensäure, giebt ihm deshalb die Formel: $C_6N_4H_4O_4$ (Seite 1201), welche Strecker angenommen hat.

Ammelid findet sich auch unter den Zersetzungsproducten, welche bei der Einwirkung von Kalilauge auf Mellankalium entstehen; Liebig sagt dabei, dass es durch Austreten von Ammoniak und Eintreten von Wasser in Melanurensäure verwandelt werde ($C_{12}N_9H_9O_6 + 2HO = 2C_6N_4H_4O_4 + H_3N$); zuletzt zerfällt dann die Melanurensäure in Ammoniak und Cyanursäure ($C_6N_4H_4O_4 + 2HO = C_6N_3H_3O_6 + H_3N$).

Mellan.

Mellon. — Formel: $C_{18}N_{13}$. — Von Liebig entdecktes Radical, das mit Metallen Salze, mit Wasserstoff eine Säure giebt, also ein Halogen. Liebig nannte es zuerst Melon, dann Mellon, Berzelius gab ihm den Namen Mellan, um die Endung des Wortes in Einklang zu bringen mit der Endung des analogen Cyans. Es ist kein Grund vorhanden, diesen passenderen Namen nicht zu adoptiren.

Die Geschichte des Radicals ist interessant deshalb, weil man dem Radicale eine lange Reihe von Jahren hindurch die Formel: C_6N_4 gab und weil über seine Zusammensetzung, ja Existenz, lebhaft gestritten ist [1]).

Wenn man Pseudoschwefelcyan, den gelben Körper, welcher durch Einwirkung von Chlorgas auf Rhodankaliumlösung resultirt (Seite 1198), erhitzt, so gehen Schwefelkohlenstoff und Schwefel weg und es bleibt ein graugelber Rückstand, den Liebig rohes Mellan (Mellon) genannt hat. Es ist, nach Henneberg, am besten, die Zersetzung des Pseudoschwefelcyans in einer Porzellanschale zu beginnen, dabei die Temperatur anfangs nicht höher zu steigern, als es zum Austreiben des Schwefels, welcher verbrennt, erforderlich ist, und dann den Process in einem Porzellantiegel mit aufgelegtem Deckel zu beenden. Uebermässige Glühhitze ist zu vermeiden, damit nicht am Boden des Tiegels Klumpen entstehen. Die Farbe des Products soll ein helles Gelb, mit wenig Grau sein. Von constanter Zusammensetzung konnte das Product nicht erhalten werden.

Melam, Ammelin und Ammelid hinterlassen bei vorsichtigem Erhitzen ebenfalls rohes Mellan, ebenso das Chlorcyanamid (Seite 1166), und relativ am reinsten erhielt es Liebig als Rückstand von der Destillation des Mellanquecksilbers.

Das so erhaltene Präparat ist ein leichtes gelbes, stark abfärbendes Pulver, das in hoher Temperatur in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, von Wasser aus der Lösung abgeschieden. Salpetersäure verwandelt es in Cyanursäure (Cyanylsäure, Seite 1177). Von Kalilauge wird es unter Entwicklung von Ammoniak gelöst, indem cyame-

[1]) Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 4; Bd. XXX, S. 149; Völkel gegen die Existenz: Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 151; Bd. LXI, S. 375; Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 337; Bd. LIII, S. 330; Bd. LVII, S. 93; Bd. LVIII, S. 227, Bd. LXI, S. 262; Henneberg, Ebend. Bd. LXXIII, S. 228; Liebig, Ebend. Bd. XCV, S. 258 (hier die neuere Formel).

lursaures Kali entsteht (siehe unten). Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird cyansaures Kali gebildet und Ammoniak geht weg.

Mit Kalium verbindet es sich direct unter Feuererscheinung, es entsteht geschmolzenes Mellankalium; in der Lösung der Schmelze ist kein Cyankalium, auch nicht oxalsaures Kali vorhanden.

Aus Jodkalium treibt das Mellan das Jod aus, wenn es damit geschmolzen wird; ebenso werden Brom und Rhodan aus Bromkalium und Rhodankalium durch Mellan deplacirt.

Leitet man Chlor in eine Lösung von Mellankalium, so scheidet sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der nicht chlorfrei zu erhalten ist (Liebig).

Es mag nochmals bemerkt werden, dass Liebig das besprochene Präparat niemals für reines Mellan genommen hat. Völkel[1]) hielt es für identisch mit einem von ihm Glaucén genannten Körper: C_4N_3H, und Laurent und Gerhardt gaben ihm die Formel: $C_{12}N_9H_3$ [2]). Die letzteren Chemiker behaupten, dass bei seiner Zersetzung in höherer Temperatur Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure auftreten und nennen ihn Hydromellan.

Wenn nun auch das Mellan im freien Zustande nicht gekannt sein mag, Verbindungen desselben sind gut gekannt. Den Ausgangspunkt für diese Verbindungen bildet das Mellankalium, dessen Bereitung daher zunächst zu besprechen ist.

Es ist vorhin gesagt worden, dass Rhodan von dem Mellan deplacirt werde; darauf und auf den Umstand, dass das deplacirte Rhodan in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellan zerfällt, gründet sich folgendes Verfahren zur Darstellung von Mellankalium. Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte, über der Spirituslampe, 15 bis 20 Grammen reinstes Rhodankalium zum Schmelzen und trägt, nachdem alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, in das feuerflüssige Salz nach und nach ohngefähr den dritten Theil seines Gewichts rohes Mellan, nämlich den frisch geglühten Rückstand von der Calcination des Pseudoschwefelcyans. Unter starker Gasentwicklung verflüchtigt sich Schwefel; es treten ammoniakalische Producte und Schwefelkohlenstoff auf und die Masse wird dickflüssig. Nachdem die stürmische Entwicklung der Dämpfe und Gase aufgehört hat, steigert man die Temperatur und erhält die Masse so lange in schwach glühendem Flusse, als sich noch entzündbares, beim Brennen nach schwefliger Säure riechendes Gas entwickelt und bis die Entwicklung von Cyangas beginnt. Die Entwicklung dieses Gases giebt ein Maass für die Temperatur ab, indem sein Erscheinen eine Zersetzung des Mellans durch Ueberschreiten des Temperaturmaximums andeutet. Ist die Operation wohl gelungen, so bilden sich während des Erkaltens der geschmolzenen Masse eine Menge Krystallgruppen von sternförmig vereinigten Nadeln. Zeigen sich diese Krystalle nicht, so war die Temperatur nicht hoch genug oder die Menge des eingetragenen Mellans war zu gering. Nach dem Erkalten übergiesst man die Masse mit siedendem Wasser, filtrirt und lässt erkalten, wobei die Lösung nach und nach zu einem Brei von blendend weissem wasserhaltigem Mellankalium in feinen verfilzten Nadeln erstarrt. Nach der Entfernung des Rhodankaliums durch Aus-

[1]) A. a. O. — [2]) Pharm. Centralblatt 1851. S. 27.

waschen mit Alkohol und nach dem Umkrystallisiren ist das Salz rein (Liebig und Henneberg [1]).

Anstatt des rohen Mellans kann auch Melam zur Bereitung des Mellankaliums auf beschriebene Weise angewandt werden. Man erhält das Melam für diesen Zweck, indem man ein Gemenge aus gleichen Theilen Rhodankalium und Salmiak in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren erhitzt, bis nicht mehr Dämpfe von Ammoniumsulfocarbonat entweichen und der Salmiak anfängt zu sublimiren. Man laugt die Masse mit Wasser aus, trocknet den Rückstand und glüht ihn schwach vor seiner Verwendung. In zwei Theile schmelzendes Rhodankalium trägt man nach und nach 1 Theil des Melams ein. Zu hohe Temperatur muss vermieden werden; wenn die in der schmelzenden Masse aufsteigenden Gasblasen sich nicht mehr mit blauer Flamme entzünden (Schwefelkohlenstoff), sondern mit der rothen Cyanflamme verbrennen, muss man die Temperatur mässigen (Liebig [2]).

Auch durch Schmelzen von Rhodankalium mit Antimonchlorid oder Wismuthchlorid resultirt Mellankalium. Man bringt 7 Thle. Rhodankalium in einer sehr geräumigen Porzellanschale in Fluss und erhält es darin, bis es ruhig fliesst, dann giesst man 3 Thle. geschmolzenes Antimonchlorid ($SbCl_3$) in kleinen Portionen zu. Beim Zusammentreffen der beiden Verbindungen findet starkes Aufblähen und lebhafte Entwickelung von Schwefelkohlenstoffdampf statt, der in der Regel in Flamme ausbricht, die man durch Bedecken der Schale erstickt. Es wird eine rothbraune blasige Masse erhalten, die man zerreibt und in einem eisernen Tiegel so lange erhitzt, bis ein Theil des entstandenen Schwefelantimons in der breiartigen Masse geschmolzen ist und sich zu Boden gesenkt hat. Dann zieht man die Masse mit kochendem Wasser aus und kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat zur Beseitigung von Schwefelkalium, filtrirt und lässt das Filtrat erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt in der Regel zu einem krystallinischen Brei von schneeweissem Mellankalium. Man bringt dies auf ein Filter, lässt die Lauge abfliessen und legt das Filter mit dem unausgewaschenen Salze, in Fliesspapier eingeschlagen, zwischen zwei Ziegelsteine, die man nach und nach beschwert. Das trocken gewordene Salz löst man in heissem Wasser, lässt krystallisiren und operirt wiederum wie angegeben. Bei der dritten Krystallisation setzt man dem heissen Filtrate etwas Weingeist zu, bis eine schwache, wieder verschwindende Trübung erscheint. Den dann resultirenden Krystallbrei wäscht man nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Weingeist, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit Eisenchloridlösung nicht mehr röthet. Auf gleiche Weise wird mit Wismuthchlorid operirt (Liebig [3]).

Interessant ist die Entstehung von Mellankalium bei der Bereitung von Rhodankalium durch Schmelzen von Blutlaugensalz (entwässertem) mit Schwefel; sie wurde zuerst von Gmelin wahrgenommen. Das Mellankalium findet sich zum grössten Theile in dem Rückstande, welcher nach dem Ausziehen des Rhodankaliums mit Weingeist bleibt und kann daraus durch Wasser gelöst werden. Will man auf diese Weise absichtlich Mellankalium darstellen, so schmilzt man 1 Thl. geröstetes, das ist vollkommen

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 261; Bd. LXXIII, S. 231. — [2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 273. — [3]) A. a. O.

entwässertes Blutlaugensalz mit $^1/_2$ Thl. Schwefel in gelinder Hitze bis zur Bildung von Rhodankalium, das heisst bis eine Probe der Schmelze in Eisenoxydsalzlösungen nicht mehr einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt, dann erhöht man die Temperatur und glüht, bis die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff aufhört und die röthliche Cyanflamme aus den kleinen kraterförmigen Oeffnungen der verdickten Masse erscheint. Die erkaltete Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und die Lösung durch Verdampfen concentrirt, wonach sie gewöhnlich beim Erkalten zu einem dicken Breie aus fein verfilzten Nadeln von Mellankalium erstarrt, die man mit Alkohol zu waschen hat, um sie von Rhodankalium zu befreien. Zusatz von kohlensaurem Kali zu der Schmelze ist unstatthaft. Das Mellan entsteht hier durch die Zersetzung des anfangs sich bildenden Eisenrhodanürs, welches, wie Kupferrhodanür, beim Erhitzen Schwefelkohlenstoff ausgiebt, Schwefelmetall und Mellan hinterlässt. Letzteres wirkt dann auf das Rhodankalium und das deplacirte Rhodan giebt durch Zersetzung auch noch Mellan (siehe oben).

Henneberg bemerkt, dass das Mellankalium häufig durch eine kleine Menge einer schwefelhaltigen Kaliumverbindung verunreinigt sei, welche ihm eine gelbliche Farbe und seiner Lösung die Eigenschaft ertheile, durch Essigsäure gefällt zu werden, während das vollkommen reine Salz davon keine Fällung erleide. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung löst man das Salz in warmem, nicht siedendem Wasser, setzt so lange Essigsäure hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, trennt diesen durch ein Filter, giebt zu der Flüssigkeit kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction und lässt krystallisiren. Sollte das Salz nach der zweiten Krystallisation, welche meistens etwas langsamer stattfindet, noch gefärbt sein, so löst man es von Neuem in Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, erhitzt die Lösung mit Blutkohle zum Sieden und filtrirt, wo dann blendend weisse Krystalle anschiessen.

Das reine Mellankalium tritt in weichen, verfilzten, sehr feinen, seideglänzenden farblosen Nadeln auf, die grosse Aehnlichkeit mit dem schwefelsauren Chinin haben. Die Krystalle sind nach der Formel: $Ka_3(C_{18}N_{13}) + 10\,aq.$, oder $C_{18}N_{13}Ka_3 + 10\,aq.$ zusammengesetzt, welche zeigt, dass das Mellan ein dreiwerthiges Halogen ist. Frühere Analysen hatten den Gehalt an Krystallwasser anders ergeben.

In kaltem Wasser ist das Salz wenig löslich, 100 Wasser nehmen 2,7 Theile des trocknen Salzes auf; in heissem Wasser ist es weit löslicher. Von Alkohol wird es nicht gelöst. Die wässrige Lösung schmeckt bitter, wie schwefelsaures Chinin und wirkt nicht auffallend auf den thierischen Organismus.

Selbst aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirt das Salz schwierig, sehr leicht aber, wenn etwas Weingeist zugesetzt wird oder etwas einer Salzlösung.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei Rothglühhitze, ohne Ammoniak zu entwickeln; in höherer Temperatur zersetzt es sich in Cyangas, Stickstoffgas und Cyankalium.

Aus dem Mellankalium werden durch Wechselzersetzung mit Metallsalzen die unlöslichen oder schwerer löslichen Mellanmetalle dargestellt. Mellansilber ist ein schneeweisser Niederschlag, bei 180° C. getrocknet, der Formel: $Ag_3(C_{18}N_{13})$ entsprechend. Das Mellanblei ist ebenfalls weiss,

das Kupfermellanid papageigrün. Durch Behandeln von Mellanblei mit kohlensaurem Ammon ist das Mellanammonium zu erhalten.

Da das Mellan dreiwerthig, so kann es begreiflich drei verschiedene Classen von Salzen bilden, nämlich neutrale und zwei verschiedene saure. Giesst man eine mässig verdünnte Lösung von neutralem Mellankalium (dem obigen Salze) in warme verdünnte Salzsäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der getrocknet zu einem weissen, wie Kreide abfärbenden Pulver wird. Er ist das saure Kaliumsalz: $Ka.H_2(C_{18}N_{13})$ oder $C_{18}N_{13}H_2Ka$. Wird eine warme gesättigte Lösung von neutralem Mellankalium mit dem gleichen Volumen concentrirter Essigsäure vermischt, so krystallisirt ein Salz in glänzenden Blättchen aus, das saure Kaliumsalz: $Ka_2.H(C_{18}N_{13}) + 6\,aq.$ oder $C_{18}N_{13}HKa_2 + 6\,aq.$ Es verwittert an der Luft, entlässt bei 150° C. das Krystallwasser. Durch Kochen mit Wasser zerfällt es in das neutrale und das vorige saure Salz.

Den Mellanmetallen entspricht natürlich die Wasserstoffverbindung, die Mellanwasserstoffsäure: $H_3(C_{18}N_{13})$ oder $C_{18}N_{13}H_3$. Auch sie ist gekannt. Gmelin, welcher sie zuerst erhielt, stellte eine Lösung derselben durch Zersetzung von in heissem Wasser suspendirten Mellanblei oder Kupfermellanid durch Schwefelwasserstoffgas dar. Liebig löste den weissen Niederschlag, welcher durch Fällen einer warmen Lösung von Quecksilberchlorid mit Mellankaliumlösung erhalten wird (Quecksilbermellanid), nachdem er ausgewaschen worden, in verdünnter Blausäure und leitete durch diese Lösung Schwefelwasserstoffgas. Alles Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber gefällt und durch gelindes Erwärmen liess sich die Blausäure abdunsten.

Die so erhaltene Lösung von Mellanwasserstoffsäure reagirte und schmeckte stark sauer, liess sich mit Alkohol mischen, trieb aus Kohlensäure-Salzen die Kohlensäure aus, gab mit Kali neutralisirt Mellankalium. Beim Verdampfen der Lösung, kalt oder warm, in der Luft oder im Vacuo schieden sich weisse Häute oder Flocken ab, es blieb ein weisser, krystallinischer Rückstand, der von kaltem Wasser nur zum Theil gelöst wurde.

Cyamelursäure (hydrat). — Formel: $C_{12}N_7H_3O_6$ oder $3\,HO,C_{12}N_7O_3$. — Von Henneberg[1]) entdeckt, die Formel von Liebig festgestellt. Wenn man Mellankalium in einer Silberschale mit etwa 10 Thln. Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser anhaltend kocht — wobei man, um das Spritzen und zu rasche Verdampfen zu verhüten, die Schale zweckmässig mit einem umgestülpten Glastrichter bedeckt — und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, bis an der Oberfläche der concentrirten Flüssigkeit dünne Nadeln entstehen, so erstarrt dieselbe, nach dem Erkalten, zu einem Brei dieser Krystallnadeln. Man sammelt die Krystalle auf einem mit Asbest verstopften Trichter, wäscht sie einige Mal mit Kalilauge, zuletzt mit Weingeist aus, löst sie in kochendem Wasser, setzt der filtrirten Flüssigkeit wenig Weingeist zu, trennt, wenn dadurch ein flockiger Niederschlag entstehen sollte, diesen durch Filtriren in einem erwärmten Trichter und lässt die filtrirte Lösung erkalten, wobei schöne, farblose, glasglänzende, oft 1/4 Zoll lange prismatische Nadeln an-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 235. Henneberg nahm 1 Aeq. Wasserstoff mehr in der Säure an, also $3\,HO,C_{12}N_7HO_3$. Liebig, Ebend. Bd. XCV, S. 281.

schiessen, welche das Kaliumsalz der Cyamelursäure sind, entsprechend der Formel: $3\,KaO, C_{12}N_7O_3 + 6$ aq. oder $C_{12}N_7Ka_3O_6 + 6$ aq.

Das Mellankalium zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge unter Eintreten von Wasser in cyamelursaures Kali, Ammelid und Ammoniak:

2 Aeq. Mellankalium	$C_{36}N_{26}Ka_6$
18 Aeq. Wasser	$H_{18}O_{18}$
	$C_{36}N_{26}Ka_6H_{18}O_{18}$

geben:

2 Aeq. cyamelursaures Kali . .	$C_{24}N_{14}Ka_6 \quad O_{12}$
1 Aeq. Ammelid	$C_{12}N_9 \quad H_9\ O_6$
3 Aeq. Ammoniak	$N_3 \quad H_9$
	$C_{36}N_{26}Ka_6H_{18}O_{18}$.

Das Kaliumsalz reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzt im Schlunde. Es löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 18° C. und 1 bis 2 Thln. kochendem Wasser, nicht in Weingeist. Es verliert das Krystallwasser schon bei 100° C. vollständig, schmilzt in schwacher Glühhitze unter Gasentwicklung, wobei anfangs immer auf kurze Zeit ammoniakalische Dämpfe bemerkt werden, während später saure Dämpfe mit Cyangeruch auftreten. Wegen der Entwicklung von Ammoniak glaubte Henneberg Wasserstoff in die Formel der Säure aufnehmen zu müssen.

Die Lösung des Kaliumsalzes bringt in den Lösungen der Magnesium- und Barium-Salze weisse krystallinische Niederschläge hervor; in den Lösungen von Kupferoxydsalzen einen bläulich weissen, körnig krystallinischen Niederschlag, in den Lösungen der Silbersalze einen weissen käsigen Niederschlag. Das Silbersalz entspricht der Formel: $3\,AgO, C_{12}N_7O_3 + 2$ aq.

Da die Cyamelursäure eine dreibasische Säure ist, so kann sie begreiflich auch zwei Classen von sauren Salzen bilden. Ein saures Kaliumsalz erhielt Henneberg, indem er zu einer mässig concentrirten, etwas erwärmten Lösung des neutralen Salzes Essigsäure gab; es schied sich in dünnen Blättchen aus, welche im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben glänzten und entsprach der Formel: $2\,KaO.HO, C_{12}N_7O_3 + 4$ aq. $= C_{12}N_7Ka_2HO_6 + 4$ aq. Das Krystallwasser geht bei 120° C. weg, in höherer Temperatur wird es zersetzt, der geschmolzene Rückstand ist Mellankalium.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Cyamelursäure: $C_{12}N_7H_3O_6$, des Hydrats: $3\,HO, C_{12}N_7O_3$, im Wasser, wird sie aus den Lösungen sämmtlicher Salze durch stärkere Mineralsäuren abgeschieden. Sie tritt als weisses, stark abfärbendes Pulver auf, kann aber auch durch Lösen in heissem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, beim Erkalten in Krystallkrusten erhalten werden. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält 5 Aeq. Krystallwasser, das bei 120° C. weggeht.

Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf die Säure etwa 400 Thle. Wasser, um gelöst zu werden, von heissem Wasser weniger. Sie ist eine kräftige Säure, röthet Lackmus ziemlich stark und treibt die Kohlensäure aus. Man kann mittelst der Säure und kohlensaurem Natron, oder kohlensaurem Ammon, das Natriumsalz und Ammoniumsalz darstellen.

Mässiger Glühhitze ausgesetzt färbt sich die Säure gelb, es entweichen Dämpfe, welche nach Cyansäure riechen und in der Glasröhre, worin der Versuch ausgeführt wird, setzt sich ein weisses, in Wasser schwer lösliches Sublimat an.

Wenn bei der Bereitung des cyamelursauren Kalis auf oben angegebene Weise das Kochen fortgesetzt wird, bis Salmiaklösung die alkalische Flüssigkeit nicht mehr fällt, so ist das entstandene Ammelid zersetzt; neutralisirt man sie dann, nach Zusatz von Salmiak, mit Essigsäure, so scheidet sich Melanurensäure aus, welche aber bei noch fortgesetztem Kochen schliesslich zu Cyanursäure wird, so dass man nach Neutralisation mit Essigsäure eine Krystallisation aus saurem cyanursaurem Kali erhält. Bei diesen Umwandlungen entwickelt sich fortwährend Ammoniak (Seite 1206).

Gerhardt[1]) hat, sehr willkürlich, die Formel der Cyamelursäure in $C_{12}N_8H_4O_4$ umgeändert, $= 3\,HO, C_{12}N_8HO$.

[1]) Pharm. Centralblatt 1851, S. 26.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Otto, Friedrich Julius,

Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie

Bd.: 1

Braunschweig 1863

BHS II I 58-2,1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707846-2